

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET  
FIZIČKI ODSJEK

Damjan Iveković

TRAGOVI BRZIH TEŠKIH IONA U POLIMERIMA

Diplomski rad

Zagreb, 2018.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET  
FIZIČKI ODSJEK

INTEGRIRANI PREDDIPLOMSKI I DIPLOMSKI SVEUČILIŠNI STUDIJ  
FIZIKA; SMJER ISTRAŽIVAČKI

**Damjan Iveković**

Diplomski rad

**TRAGOVİ BRZİH TEŠKIH IONA U  
POLIMERIMA**

Voditelj diplomskog rada: dr. sc. Marko Karlušić

Ocjena diplomskog rada: \_\_\_\_\_

Povjerenstvo: 1. \_\_\_\_\_

2. \_\_\_\_\_

3. \_\_\_\_\_

Datum polaganja: \_\_\_\_\_

Zagreb, 2018.



## Sažetak

Pristupilo se pretraživanju internet baze Web of Science [1] u verziji 5.28 za polimere: CN (celulozni nitrat), CR-39 ili PADC (polialil diglikol karbonat), PC (polikarbonat), PE (polietilen), PEEK (polietilen eter keton), PET (polietilen tereftalat), PI (poliimid), PMMA (polimetil metakrilat), PP (polipropilen), PS (polistiren), PTFE (politetrafluoroetilen), PVC (polivinil klorid) i PVDF (polivinilden florid). Tražio se podatak o dimenzijama latentnih ionskih tragova iniciranih zračenjem brzih teških iona. Za sve polimere osim PEEK i PVC pronašli su se eksperimentalni podaci, a za CN nije pronađen dovoljan broj podataka za analizu. Tragovi u traženim polimerima proučavali su se različitim eksperimentalnim tehnikama među kojima su najvažnije : FTIR (infracrvena spektroskopija), Ramanova spektroskopija, XRD (raspršenje X zraka), SANS (raspršenje neutrona pod malim kutem), SAXS (raspršenje X zraka pod malim kutem), UV-vidljiva (ultraljubičasta) spektroskopija, proučavanje vodljivosti (konduktometrija), TEM (transmisijska elektronska mikroskopija), SEM (skenirajuća elektronska mikroskopija), SFM/AFM (skenirajuća mikroskopija sila/atomska mikroskopija sila) uz brojne druge korištene tehnike.

Model koji se koristio za interpretaciju eksperimentalnih podataka o ionskim tragovima u polimerima jest analitički model termalnog vala (analytical thermal spike model, ATSM) [2]. Model se pokazao univerzalan i primijenjiv u najširem spektru materijala kako izolatorskih tako i poluvodičkih te je dokazao svoju ispravnost i unutar opsega ovog rada. Usprkos odstupanjima, dobiveni podaci slijede trendove predviđene modelom. Glavni trend je povećanje kvadrata radijusa ionskog traga o linearnoj elektronskoj zaustavnoj moći iona. Različite eksperimentalne tehnike su rezultirale različitim prosječnim veličinama tragova pa je dana okvirna procjena utjecaja eksperimentalne tehnike.

Redovita pojava kod analiziranih podataka jest da su se ioni često ponašali kao brzi neovisno u kojem su režimu brzine pa se sugerira da bi možda bilo bolje odabrati  $< 0.5 \text{ MeV/n}$  za spore ione (umjesto dosadašnjih  $2.2 \text{ MeV/n}$ ) te  $> 1 \text{ MeV/n}$  za brze (umjesto dosadašnjih  $7.6 \text{ MeV/n}$ ) [2]. Dodatan fenomen koji je istražen unutar okvira rada jest ovisnost veličine traga o nabojnom stanju projektila iona za površinske



slojeve (do 100 nm u dubinu) u PET-u, a naročito za PI. Tu je utvrđeno da postoji vrlo jaka sveza između povećanja veličine traga i višekratnika nabojnog stanja. Ta veza ima ovisnost kao  $\sim \text{naboj}^m$  gdje je m određen na 1.25 za PP te 0.741 za PET. Na većim dubinama materijala (1-1.5 mm) ovaj efekt nestaje. [58]

Ključne riječi: ionski trag, brzi teški ion, polimer, model termalnog vala

# Swift heavy ion tracks in polymers

## Abstract

We accessed the Web of Science [1] web site in version 5.28 in search for the following polymers: CN (nitrocellulose), CR-39 (allyl diglycol carbonate) or PADC (polyallyl diglycol carbonate), PC (polycarbonate), PE (polyethylene), PEEK (polyether ether ketone), PET (polyethylene terephthalate), PI (polyimide), PMMA (polymethyl methacrylate), PP (polypropylene), PS (polystyrene), PTFE (polytetrafluoroethylene), PVC (polyvinyl chloride) and PVDF (polyvinylidene fluoride). We sought information about the dimensions of latent ion tracks initiated by radiation of fast heavy ions. For all polymers other than PEEK and PVC, we found at least some experimental data. For CN, insufficient data for the analysis was found. The traces in the required polymers were studied by a variety of experimental techniques, such as FTIR (Fourier transform infrared spectroscopy), Raman spectroscopy, XRD (X-ray diffraction), SANS (small-angle neutron scattering), SAXS (small-angle X-ray scattering), UV-Vis (ultraviolet-visible) spectroscopy, conductivity study, TEM (transmission electron microscopy), SEM (scanning electron microscopy), SFM/AFM (atomic force microscopy/scanning force microscopy) and many other techniques.

The model used to interpret experimental ion track data in polymers is an analytical thermal spike model (ATSM) [2]. The model has proved universal and applicable in the widest range of insulating and semiconducting materials, and has proven its validity within the scope of this thesis. Despite deviations from the model, the data obtained follow the trend given by the model. The main trend is the increase of the ionic radius quadrature with linear electronic stopping power of the ion. Various experimental techniques have resulted in different average track sizes, so a rough estimate of the effect on the experimental technique is given.

The usual occurrence in the analyzed data is that the ions often acted as fast independent in which the speed regime they were, so it is suggested and it may be better to choose  $<0.5 \text{ MeV} / n$  for the slow ions (instead of the current  $2.2 \text{ MeV} / n$ ) and  $> 1 \text{ MeV} / n$  for fast ions (instead of the current  $7.6 \text{ MeV} / n$ ) [2]. An additional

phenomenon explored within the framework of this work is the dependence of the track size on the charge state of the ion projectile for the surface layers (up to 100 nm in depth) in PET and, in particular, for PI. It has been established that there is a very strong link between the increasing track size and multiple of the charge state. This link has a relation like  $\sim charge^m$  where m is specified at 1.25 for PP and 0.741 for PET. This effect disappears for higher depths in material (1-1.5 mm). [58]

Keywords: ion track, swift heavy ion, polymer, thermal spike model

# Sadržaj

<b>1</b>	<b>Uvod</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Teorijski dio</b>	<b>2</b>
2.1	Zaustavljanje iona u materijalu . . . . .	2
2.1.1	Klasični izvod zaustavne moći . . . . .	3
2.1.2	Bethe-Bloch formula . . . . .	5
2.1.3	Energijska ovisnost . . . . .	8
2.1.4	Ograničenja Bethe-Bloch formule . . . . .	9
2.1.5	Doseg . . . . .	10
2.2	Iradijacijska tehnologija . . . . .	11
2.2.1	Ionski implantatori . . . . .	14
2.2.2	Elektrostatski ubrzivači . . . . .	15
2.2.3	Visokoenergetski ubrzivači . . . . .	17
2.2.4	Radioaktivni izvori i nuklearni reaktori . . . . .	18
2.2.5	Komore s metama . . . . .	18
2.3	Polimeri . . . . .	20
2.3.1	Kristaliničnost i temperaturna ovisnost . . . . .	22
2.3.2	Amorfnost i nehomogenost polimera . . . . .	25
2.3.3	Usporedba kristalinične i amorfne faze u polimerima . . . . .	26
2.4	Najčešći polimeri . . . . .	27
2.4.1	Poliolefini . . . . .	28
2.4.2	Polieteri . . . . .	29
2.4.3	Poliesteri . . . . .	30
2.4.4	Polivinili . . . . .	31
2.4.5	Poliimidi . . . . .	32
2.4.6	Fizikalna svojstva polimera . . . . .	33
2.5	Utjecaj ionskog zračenja na polimere . . . . .	33
2.5.1	Fizikalni i kemijski procesi u polimerima tijekom zračenja ionima	33
2.5.2	Eksperimentalne tehnike za mjerenje ionskih tragova u polime- rima . . . . .	35
2.5.3	Infracrvena spektroskopija (IR, FTIR) . . . . .	36
2.5.4	Ramanova spektroskopija . . . . .	38

2.5.5	Korištenje jetkanja (eng. etching) . . . . .	41
2.5.6	Diferencijalna skenirajuća kalorimetrija (DSC, eng. Differential scanning calorimetry) . . . . .	42
2.5.7	Raspršenje X zraka (XRD, WAXD-pod velikim kutem) . . . . .	42
2.5.8	Raspršenje neutrona pod malim i X zraka pod malim/velikim kutem (SANS i SAXS/WAXS) . . . . .	45
2.5.9	Optička i UV spektroskopija . . . . .	45
2.5.10	Proučavanje vodljivosti (konduktometrija) . . . . .	46
2.5.11	Transmisijska elektronska mikroskopija . . . . .	47
2.5.12	Skenirajuća elektronska mikroskopija . . . . .	49
2.5.13	Skenirajuća tunelirajuća mikroskopija (STM) . . . . .	51
2.5.14	Atomska mikroskopija sila (AFM, a koristi i naziv SFM, eng. scanning force microscopy) . . . . .	52
2.6	Analitički model termalnog vala . . . . .	54
2.6.1	Izvod modela termalnog vala . . . . .	55
2.6.2	Primjena ATSM na izolatore . . . . .	57
2.6.3	Primjena ATSM na poluvodiče . . . . .	61
2.6.4	Primjena ATSM na polimere . . . . .	62
2.6.5	Otvorena pitanja i motivacija . . . . .	64
<b>3</b>	<b>Rezultati i diskusija</b>	<b>67</b>
3.1	CR-39 ili PADC . . . . .	67
3.2	PC . . . . .	71
3.3	PE . . . . .	74
3.4	PET . . . . .	77
3.5	PI . . . . .	80
3.6	PMMA . . . . .	83
3.7	PP . . . . .	88
3.8	PS . . . . .	92
3.9	PTFE . . . . .	96
3.10	PVDF . . . . .	99
<b>4</b>	<b>Zaključak</b>	<b>107</b>

<b>Dodaci</b>	<b>109</b>
<b>A Primjer metodologije za dobivanje dimenzija tragova</b>	<b>109</b>
<b>Literatura</b>	<b>113</b>

# 1 Uvod

U ovom radu težište će se dati na određivanju i konkretnim vrijednostima dimenzija latentnih tragova u nekim od važnijih polimera. Kako su se zapravo proučavali već dostupni podaci unutar internet baze znanstvenih radova „Web of Science” [1] bilo je vrlo važno ispravno zadati okvire ovog poprilično opsežnog zadatka. Ključno je bilo dobiti podatke o iznosu latentnih tragova, promatranih najširim spektrom tehnika, od kojih neke proučavaju više kemijske, druge strukturne promijene unutar materijala. Bilo je poželjno da tu promijenu uzrokuju brzi teški ioni, ali se zbog analize u mjerenja uključilo i nešto lakše i sporije ione. Iako nije moguća njihovo strogo definiranje, obično se uzimaju ioni koji sadrže više od dvadeset nukleona po jezgri i energije veće od 1 MeV/nukleonu [2]. Takav ion, prema modelu termalnog vala, po ulasku u materijal prvenstveno gubi energiju sudarima s elektronima materijala, dok su sudari s atomskim jezgrama rijetki pa se zanemaruju. Rezultat prolaska je cilindrični trag dimenzije reda desetak nanometara i duljine desetak mikrona. Energija koju ion po prolasku gubi zove se elektronska zaustavna moć  $dE/dx$  i izražava se najčešće u keV/nm. Kod klasično definiranog praga za nastanak ionskog traga treba se nadmašiti određeni prag zaustavne moći iona koji onda rezultira taljenjem materijala. Kako su polimeri materijali osjetljivi na zračenje s neprecizno definiranim talištem često će pokazivati odudaranja od teorijskih predviđanja za dimenziju traga.

## 2 Teorijski dio

### 2.1 Zaustavljanje iona u materijalu

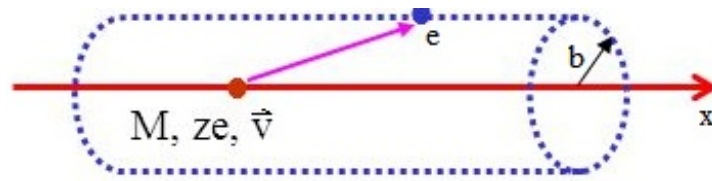
Općenito, imamo dvije temeljne posljedice koji dokazuju prvotni prolazak nabijene čestice kroz tvar. To su gubitak energije čestice i odmak čestice od prvobitnog smjera prolaska. Dva temeljna uzroka tih pojava (mehanizmi nastanka) su neelastični sudari sa atomskim elektronima i elastična raspršenja na jezgrama. Ti procesi se događaju puno puta tokom prolaska čestice pa vidimo samo ukupni rezultat svih interakcija (transferi energije po interakciji su mali, ali imamo veliki broj istih). Dodatni procesi koji se događaju, ako su za to ostvareni uvjeti, uključuju emisiju Cherenkovljevog zračenja, nuklearne reakcije i emisiju zakočnog zračenja (bremsstrahlung), no navedeni procesi su na energijama reda 10-ak MeV iznimno rijetki u odnosu na dva prethodna (za čestice teže od elektrona). Nabijene čestice dijelimo na elektrone i pozitrone kao lake nabijene čestice te teške nabijene čestice (teže od elektrona, uključuje pione, protone,  $\alpha$ -čestice i ostale lake jezgre, a za teže ione imamo dodatne efekte koje ovdje u ovom pojednostavljenom modelu ne analiziramo).

Neelastična raspršenja iona na elektronima materijala gotovo u potpunosti uzrokuju gubitak energije teške čestice, a elastična raspršenja na jezgrama, čak i kad su mase projektila i mete sumjerljive, vrlo malo, iako se dovoljno često zbivaju (dosta rjeđi su sudari u kojima se ion skreće za veliki kut, a relativno češći su sudari pri kojima se projektil otklanja manje jer je prošao dalje od atoma, no oba su rjeđi nego na atomskim elektronima). Neelastična raspršenja su statistički procesi određene vjerojatnosti (klasične vjerojatnosti kod Coulombovog elastičnog raspršenja ili kvantne vjerojatnosti kod ne-Rutherfordovog ukoliko dođe do nuklearnih reakcija) sa vrlo malom fluktuacijom vrijednosti (velika gustoća događaja), pa možemo računati sa srednjom vrijednošću gubitka energije na putu čestice. Tu veličinu zovemo zaustavna moć i označavamo  $dE/dx$ . Nju možemo dobiti klasičnim razmatranjem (Bohrov pristup) i uzimajući u obzir kvantno-mehaničke efekte (Bethe-Bloch).



### 2.1.1 Klasični izvod zaustavne moći

Zamislimo nabijenu česticu naboja  $Ze$ , mase  $M$  i brzine  $v$  koja prolazi kroz materijal. Imamo atomski elektron u materijalu na udaljenosti  $b$  od putanje čestice (Slika 2.1). Pretpostavljamo da je elektron slobodan i početno miruje, a da se tokom interakcije s teškom nabijenom česticom vrlo malo pomakne pa interakciju možemo gledati na njegovom početnom položaju. Za projektil uzimamo da se ne odmiče od početnog smjera pošto je  $M \gg m_e$ .



Slika 2.1: Interakcija teške nabijene čestice sa atomskim elektronom.

Kako bi izračunali energiju koju dobiva elektron računamo impuls koji dobiva od projektila. Imamo:

$$I = \int F dt = e \int E_{\perp} dt = e \int E_{\perp} \frac{dt}{dx} dx = e \int E_{\perp} \frac{dx}{v}, \quad (2.1)$$

gdje zbog simetrije samo komponenta okomita na smjer gibanja doprinosi. Primjenom Gaussovog zakona imamo:

$$\int E_{\perp} 2\pi b dx = 4\pi ze, \quad \int E_{\perp} dx = \frac{2ze}{b}, \quad (2.2)$$

pa slijedi za impuls:

$$I = \frac{2ze^2}{bv}, \quad (2.3)$$

te energija koji dobiva elektron iznosi:

$$\Delta E(b) = \frac{I^2}{2m_e} = \frac{2z^2e^4}{m_e v^2 b^2}. \quad (2.4)$$

Ako sad imamo  $N_e$  za gustoću elektrona tada je gubitak energije svih elektron na

udaljenosti  $b$  dob  $+ db$  za dubinu uzorka  $dx$ :

$$-dE(b) = \Delta E(b) N_e dV = \frac{4\pi z^2 e^4}{m_e v^2} N_e \frac{db}{b} dx, \quad (2.5)$$

gdje je  $dV = 2\pi b db dx$ . Kako se sudari na velikim udaljenostima ne događaju unutar malog vremena i kako za udaljenosti  $b = 0$  imamo beskonačan prijenos energije, integriramo između nekih konačnih vrijednosti:

$$-\frac{dE}{dx} = \frac{4\pi z^2 e^4}{m_e v^2} N_e \ln \frac{b_{max}}{b_{min}}. \quad (2.6)$$

Maksimalni transfer energije imamo za čeonu sudar kada elektron dobije energiju  $m_e(2v)^2/2$ . Za relativističke brzine imamo korekciju  $2\gamma^2 m_e v^2$ . Sada iz (2.4) možemo dobiti:

$$\frac{2z^2 e^4}{m_e v^2 b_{min}^2} = 2\gamma^2 m_e v^2, \quad b_{min} = \frac{ze^2}{\gamma m_e v^2}. \quad (2.7)$$

Za gornju granicu  $b_{max}$  znamo da elektroni nisu slobodni nego vezani s atomima s nekom orbitalnom frekvencijom  $\nu$ . Kako bi elektron dobio energiju perturbacija prolazne čestice mora biti mala u odnosu na period vezanog elektrona  $\tau = 1/\nu$  inače imamo adiabatsku vezu i nema prijenosa energije (adijabatska invarijanta). Vrijeme interakcije bit će  $\tau \simeq b/v$ , odnosno za relativističke brzine  $t \Rightarrow t/\gamma = b/(\gamma v)$ , iz čega slijedi relacija:

$$\frac{b}{\gamma v} \leq \tau = \frac{1}{\bar{\nu}}, \quad (2.8)$$

gdje je  $\bar{\nu}$  srednja frekvencija uprosječena preko svih vezanih stanja. Tada za  $b_{max}$  imamo:

$$b_{max} = \frac{\gamma v}{\bar{\nu}}. \quad (2.9)$$

Sada imamo za zaustavnu moć:

$$-\frac{dE}{dx} = \frac{4\pi z^2 e^4}{m_e v^2} N_e \ln \frac{\gamma^2 m_e v^3}{ze^2 \bar{\nu}}. \quad (2.10)$$

Ova formula predstavlja dovoljno dobar prikaz gubitka energije za vrlo teške čestice kao što su  $\alpha$ -čestice i teže jezgre no za lakše kao što su protoni nije dostatna zbog kvantnih efekata.

### 2.1.2 Bethe-Bloch formula

Kako bi mogli posve točno odrediti gubitak nabijene čestice u materijalu potrebno se referirati na Bethe-Blochovu formulu koja uključuje kvantne efekte. Za razliku od klasičnog slučaja gdje se izmjena energije parametrizirala preko udarnog parametra (2.3) sada će se koristiti parametrizacija preko izmjene impulsa. Kako je moment mjerljiva veličina, to je i prirodnije, za razliku od udarnog parametra  $b$ . Izraz koji se dobije glasi:

$$-\frac{dE}{dx} = 2\pi N_a r_e^2 m_e c^2 \rho \frac{Z}{A} \frac{z^2}{\beta^2} \left[ \ln \left( \frac{2m_e \gamma^2 v^2 W_{max}}{I^2} \right) - 2\beta^2 \right]. \quad (2.11)$$

Ovo je osnovna formula zvana Bethe-Bloch formula od koje se kreće pri izračunima gubitka energije čestice no većinom dodajemo density effect korekciju  $\delta$  i shell korekciju  $C$  tako da konačno imamo:

$$-\frac{dE}{dx} = 2\pi N_a r_e^2 m_e c^2 \rho \frac{Z}{A} \frac{z^2}{\beta^2} \left[ \ln \left( \frac{2m_e \gamma^2 v^2 W_{max}}{I^2} \right) - 2\beta^2 - \delta - 2\frac{C}{Z} \right], \quad (2.12)$$

gdje je  $2\pi N_a r_e^2 m_e c^2 = 0.1535 \text{ MeV cm}^2/\text{g}$ ,  $r_e$  - klasični elektronski radijus  $= 2.817 \times 10^{-13} \text{ cm}$ ,  $m_e$  - masa elektrona,  $N_a$  - Avogadrov broj  $= 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ,  $I$  - srednji eksitacijski potencijal,  $Z$  - atomski broj mete,  $A$  - relativna atomska masa mete,  $\rho$  - gustoća mete,  $z$  - naboj ulazne čestice izražen u  $e$ ,  $\beta$  -  $v/c$  ulazne čestice,  $\gamma$  -  $1/\sqrt{1-\beta^2}$ ,  $\delta$  - density effect korekcija,  $C$  - shell korekcija,  $W_{max}$  - maksimalni prijenos energije u jednom sudaru za kojeg kinematika čeonog sudara upadne čestice mase  $M$  daje:

$$W_{max} = \frac{2m_e c^2 \eta^2}{1 + 2s\sqrt{1 + \eta^2} + s^2}, \quad (2.13)$$

gdje je  $s = m_e/M$  i  $\eta = \beta\gamma$ . U slučaju da je  $M \gg m_e$  tada je  $W_{max} \simeq 2m_e c^2 \eta^2$ .

Glavni parametar Bethe-Blochove formule je srednji ionizacijski potencijal -  $I$ , koji je zapravo srednja orbitalna frekvencija  $\bar{\nu}$  iz Bohrove klasične formule (2.8) puna Plankova konstanta  $h$ . To je logaritamski težinski usrednjen  $\nu$  preko atomskih nivoa sa oscilatornim jakostima. Oscilatorne jakosti su nepoznate za većinu materijala pa imamo umjesto toga koristimo poluempirijsku formulu za  $I$  u ovisnosti o  $Z$  dobivenu

određivanjem  $I$  iz mjerenja  $dE/dx$  te prilagodbom na podatke. Time dobivamo:

$$\frac{I}{Z} = 12 + \frac{7}{Z} eV \quad Z < 13 \quad (2.14)$$

$$\frac{I}{Z} = 9.76 + 58.8 Z^{-1.19} eV \quad Z > 13, \quad (2.15)$$

što je pojednostavljeni prikaz koji ne vrijedi u djelovima gdje se zatvaraju atomske ljuske. Shell i Density korekcija  $\delta$  i  $C$  važne su na niskim i visokim energijama. Density korekcija potječe od toga što čestica prolaskom polarizira materijal svojim lokalnim električnim poljem pa su tako elektroni daleko od putanje čestice zasjenjeni. (ne “vide” cijelo polje). Tako ćemo imati manji doprinos od tih udaljenih elektrona (manje sudara s njima). Učinak će biti izraženiji što je veća energija ulazne čestice što vidimo iz klasičnog izraza (2.9) za  $b_{max}$  maksimalni udarni parametar. Kako brzina čestice raste tako je i cilindar integracije veći pa imamo veći udio tih udaljenih elektrona u doprinosu ukupnom gubitku energije. Kako mu i sam naziv kaže kod veće gustoće materijala imat ćemo veću polarizaciju pa će učinak biti izraženiji kod kondenziranih tvari nego kod fluida. Usporedba Bethe-Bloch formule sa i bez korekcije dana je na slici 2.2.

Vrijednosti  $\delta$  dane su izračunima Sternheimera:

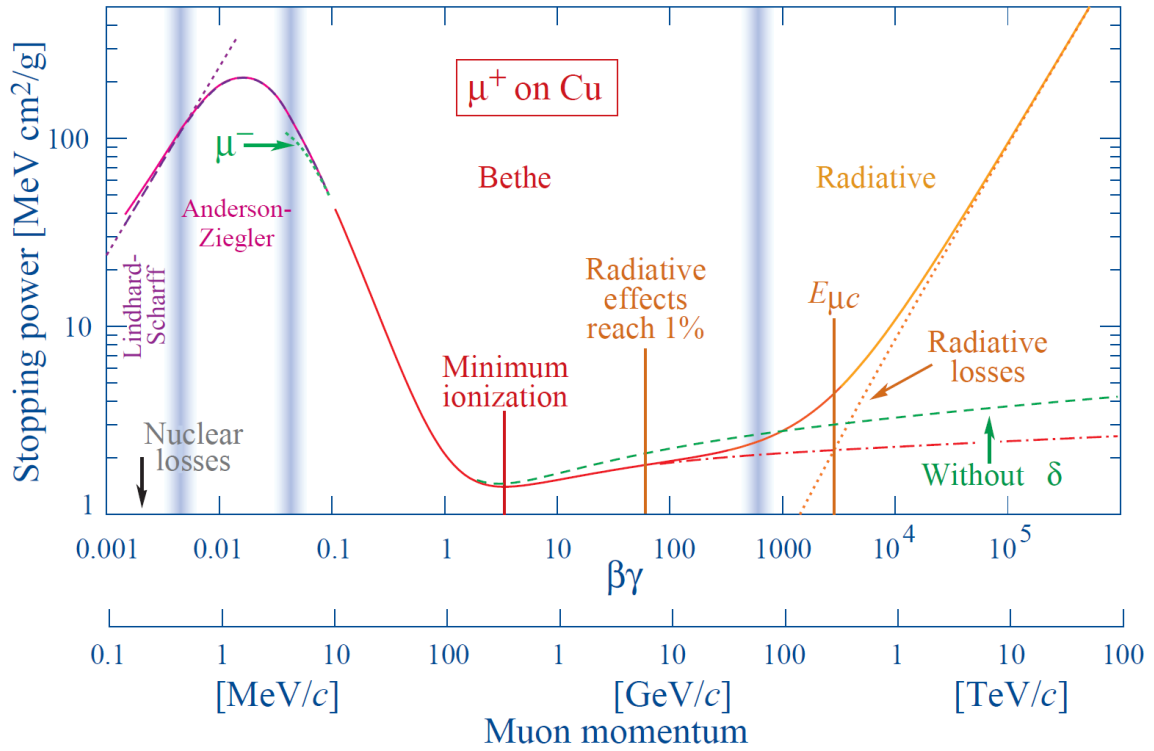
$$\delta = \begin{cases} 0 & X < X_0 \\ 4.6052X + C_0 + a(X_1 - X)^m & X_0 < X < X_1 \\ 4.6052X + C_0 & X > X_1, \end{cases} \quad (2.16)$$

gdje je  $X = \log_{10}(\beta\gamma)$ . Vrijednosti  $X_0$ ,  $X_1$ ,  $C_0$ ,  $a$  i  $m$  ovise o meti.  $C_0$  je definiran kao:

$$C_0 = - \left( 2 \ln \frac{I}{h\nu_p} + 1 \right), \quad (2.17)$$

gdje je  $h\nu_p$  frekvencija plazme materijala, odnosno:

$$\nu_p = \sqrt{\frac{N_e e^2}{\pi m_e}} = \sqrt{80.617 \times 10^6 \text{ cm}^3 N_e} \text{ Hz}, \quad (2.18)$$



Slika 2.2: Učinak korekcija na Bethe-Bloch formulu dan za slučaj miona u bakru. Prema [3]

gdje je  $N_e$  (gustoća elektrona)  $= N_a \rho Z / A$ . Ostale veličine se dobivaju prilagođavanjem na eksperimentalne podatke. Shell korekcija zamjenjuje više efekata koji nastaju kad je brzina ulazne čestice usporediva ili manja od orbitalne brzine vezanog elektrona. Sada više ne možemo koristiti pretpostavku da elektron miruje u odnosu na upadnu česticu pa je potrebno uzeti u obzir korekciju:

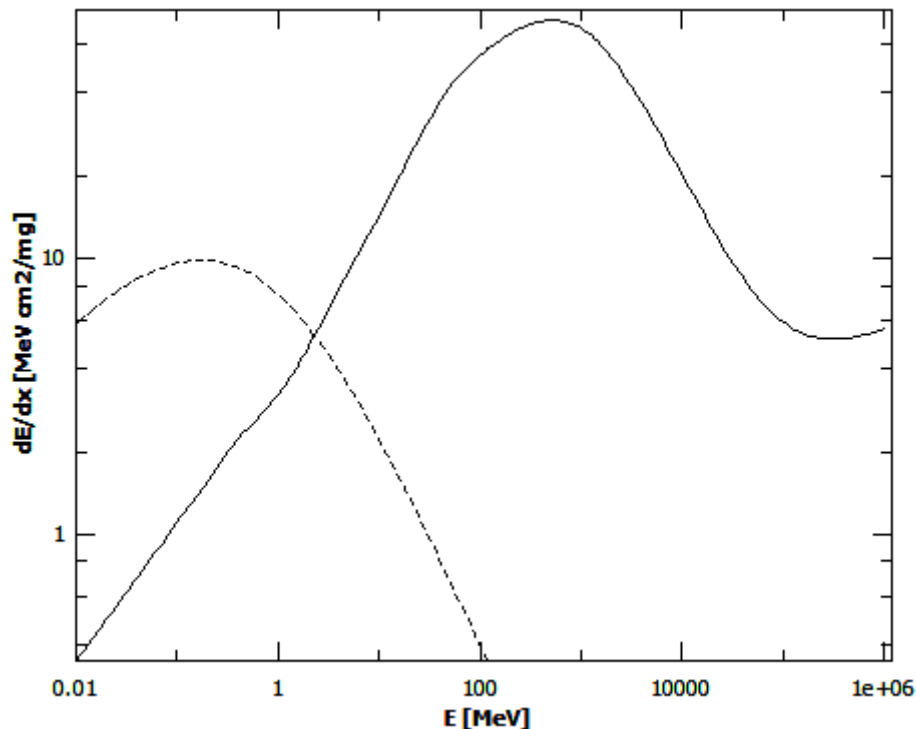
$$C(I, \eta) = (0.422377 \eta^{-2} + 0.0304043 \eta^{-4} - 0.00038106 \eta^{-6}) \times 10^{-6} I^2 + (3.850190 \eta^{-2} - 0.1667989 \eta^{-4} + 0.00157955 \eta^{-6}) \times 10^{-9} I^3, \quad (2.19)$$

gdje je  $\eta = \beta\gamma$ , a  $I$  - srednji ekscitacijski potencijal u eV.

Od ostalih korekcija u Bethe-Bloch formuli imamo radijacijske efekte na ultra-relativističkim brzinama, kinematičke efekte zbog pretpostavke beskonačne mase ulazne čestice, QED procesi višeg reda, članovi višeg reda u udarnom presjeku raspršenja, korekcije interne strukture čestice, korekcije spina i uhvat elektrona na vrlo malim brzinama. Uz iznimku uhvata elektrona kod teških iona ovi ostali doprinosi su zanemarivi do na korekciju od  $\simeq 1\%$ . Za čestice poput elektrona ("elementarne" čestice) Bethe-Bloch formula sa Shell i Density korekcijom daje više nego pouzdane rezultate.

### 2.1.3 Energijska ovisnost

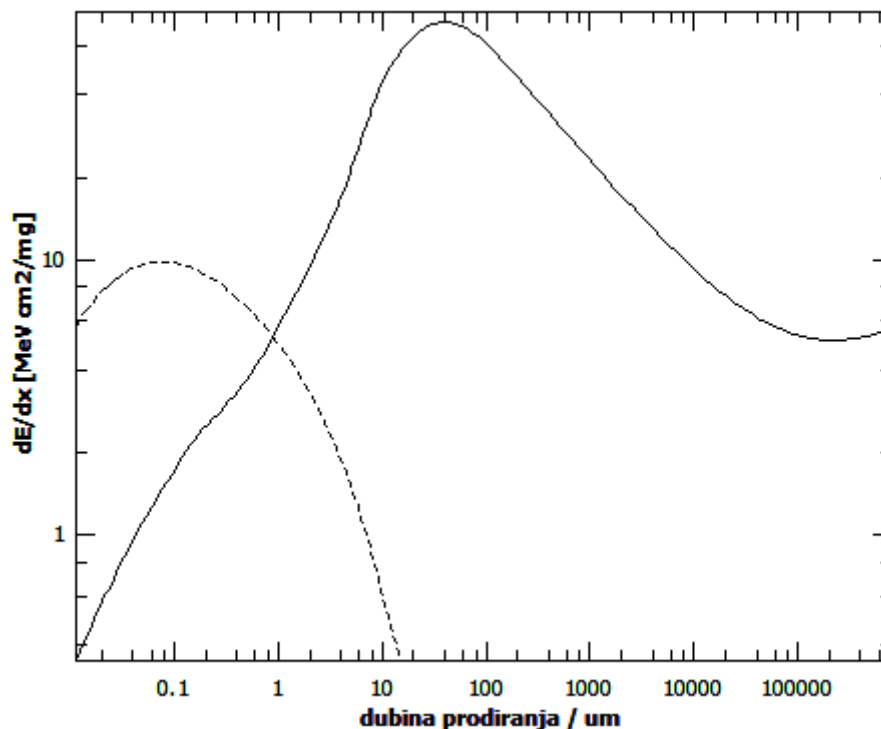
Primjer energijske ovisnosti  $dE/dx$  dana je na slici 2.3 na kojoj vidimo primjer ovisnosti Bethe-Bloch formule o kinetičkoj energiji.



Slika 2.3: Energijska ovisnost elektronske zaustavne moći o energiji za ion Xe u  $SiO_2$ . Iscrtkano je označena nuklearna zaustavna moć. Ukupna se zaustavna moć (nerelativistička) dobiva zbrajanjem dvije navedene.

Za vrlo male nerelativističke energije imamo poluempirijske modele Lindhard-Scharff i Anderson-Ziegler kao što je već viđeno na slici 2.2. Za veće nerelativističke energije ovisnost ide kao  $1/\beta^2$ , pada s porastom brzine te ima minimum za  $v \simeq 0.96 c$ . U toj točki imamo minimalnu moć ionizacije i ta vrijednost je približno jednaka za sve čestice istog naboja. Za veće energije član  $1/\beta^2$  postaje približno konstantan i  $dE/dx$  raste zbog logaritamske ovisnosti u formuli (2.12) da bi se rast naposljetku dokinuo zbog density korekcije (nije vidljivo na slici 2.3 jer je izvan energijskog spektra, vidi se na slici 2.2 kao crvena iscrtkana linija). Za energije ispod minimuma ionizacije

imamo krivulje koje su specifične za svaku česticu ponaosob te se uz pomoć njih može detektirati tip čestice. Za vrlo visoke i niske energije Bethe-Bloch formula više ne vrijedi (Bethe dio, Slika 2.2). Za vrlo visoke energije imamo radiacijske efekte, a na niskim uhvate elektrona koji smanjuju efektivni naboj čestice (složen problem, pogotovo za teške ione, vodi na već navedene poluempirijske modele). Kao što smo već vidjeli na slici 2.3. gubitak energije čestice je nejednolik te ćemo imati veću depoziciju energije pri kraju putanje dok će na samom kraju putanje čestica početi prikupljati elektrone pa će doprinos pasti (Slika 2.4).



Slika 2.4: Braggova krivulja ovisnosti količine ionizacije o dubini u materijalu (čestica dolazi s desna). Na krivulji je uočljiv Braggov vrh za koji čestica ostvaruje najveću ionizaciju u materijalu, konkretno ovdje za Xe u  $SiO_2$ . Iscrtkano je označena nuklearna zaustavna moć. Ukupna se zaustavna moć (nerelativistička) dobiva zbrajanjem dvije navedene.

#### 2.1.4 Ograničenja Bethe-Bloch formule

U formi (2.12) Bethe-Bloch formula zadovoljava većinu računa koji uključuju elementarne čestice,  $\alpha$ -čestice i lakše jezgre te daje rezultate točne do na nekoliko

posto za relativističke brzine pa sve do  $\beta \simeq 0.1$ . Za teže jezgre do  $Z \simeq 56$  potrebno je još uključiti korekciju efektivnog naboja spomenutu ranije. Za područje brzina  $0.01 < \beta < 0.05$  nema općenito zadovoljavajuće teorije koja opisuje gubitak energije čestice iako postoje empirijske formule (Slika 2.2, Anderson-Ziegler). Za brzine ispod  $\beta \simeq 0.01$  imamo razvijenu teoriju (Slika 2.2, Lindhard-Scharff). Svakako najvažnija iznimka za upotrebu Bethe-Bloch formule je slučaj kanaliranja čestice u kristaliničnom materijalu. Ukoliko je kut upadne čestice manji od nekog kritičnog (obzirom na okomicu površine mete) ona će se gibati polako oscilirajući između atomskih nivoa i tako zadržati smjer kretanja na relativno velikim udaljenostima (ukoliko ne naiđe na defekte ili se rasprši na površini mete). Valna duljina putanje općenito sadrži više duljina rešetke. Sve skupa rezultira da čestica naiđe na manje elektrona nego što bi to bio slučaj u amorfnoj tvari (pretpostavka Bethe-Bloch formule) pa je njen gubitak energije po putu znatno smanjen. U konkretnom eksperimentu bit će vrlo važno poznavati konkretnu kristalnu os koju usmjeravamo prema snopu kako bi postigli ili izbjegli kanaliranje. Općenito, kut za kanaliranje je mali ( $\simeq 1^\circ$  za  $\beta \simeq 0.1$ ) i opada s energijom. Može se procijeniti:

$$\phi_c \simeq \frac{\sqrt{zZa_0Ad}}{1670\beta\sqrt{\gamma}}, \quad (2.20)$$

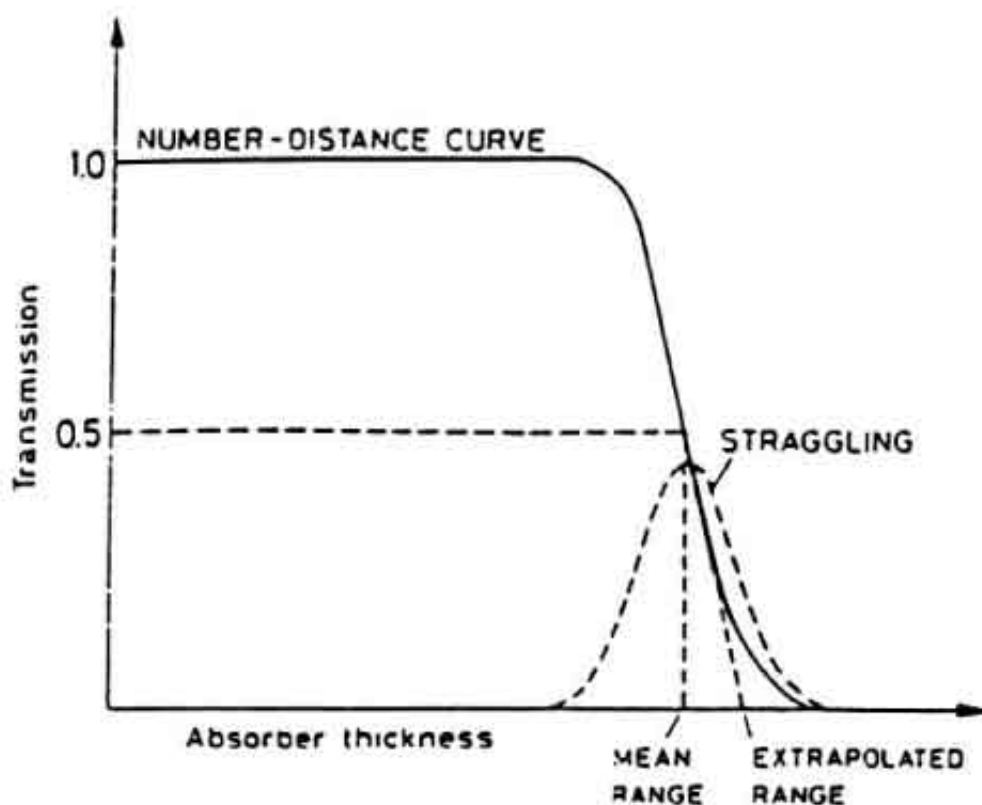
gdje je  $a_0$ - Bohrov radijus i  $d$  - razmak između slojeva atoma. Za  $\phi > \phi_c$  nemamo kanaliranje i materijal možemo tretirati kao amorfni.

### 2.1.5 Doseg

Doseg se određuje eksperimentalno, propuštanjem snopa određene energije kroz određeni materijal različitih debljina i mjerenjem omjera transmitiranih i ulaznih čestica. Tipična situacija prikazana je na slici 2.5.

Kao što vidimo na slici 2.5 kako povećavamo debljinu materijala transmisija neće odmah pasti na nulu kao što očekujemo za neku dobro definiranu veličinu već postoji neka raspodjela. Razlog tome je što gubitak energije nije kontinuirana funkcija





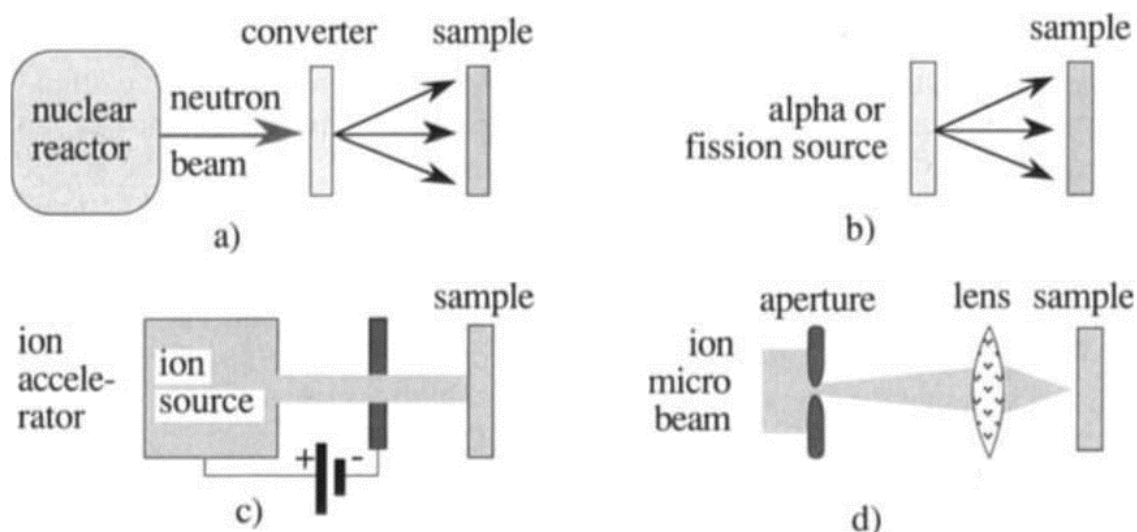
Slika 2.5: Graf ovisnosti transmisije čestica o debljini materijala. Doseg možemo aproksimirati gausijanom (statistički proces). [4]

već statističan proces (dvije identične čestice neće, u prosjeku, doživjeti jednak broj sudara pa će im i gubitak energije biti različit). Zato će se govoriti o ansamblu identičnih čestica i njihovoj raspodjeli oko neke srednje vrijednosti sa pripadnim rasapom. Ova pojava se naziva straggling dosega. U prvoj aproksimaciji, doseg možemo aproksimirati gausijanom sa srednjom vrijednošću na pola nagiba stepenice grafa (Slika 2.5) što će biti vrijednost debljine na kojoj je pola čestica zaustavljeno. Za primjenu, naravno, bitna je udaljenost na kojoj su gotovo sve (ili sve) čestice apsorbirane. Nju dobivamo uzimanjem tangente na polovici visine stepenice grafa i ekstrapoliranjem na x os. Tu vrijednost nazivamo ekstrapolirani ili praktični doseg.

## 2.2 Iradijacijska tehnologija

Za proizvodnju nuklearnih tragova potrebno je koristiti izvor teških iona dovoljno velikog nuklearnog naboja i energije. U principu, možemo koristiti četiri različita

načina za dobivanje ionskih tragova u krutinama: nuklearni reaktori, radioaktivni izvori, ionski ubrzivači i skenirajuće ionske mikro-zrake.



Slika 2.6: Iradijacijske tehnike za dobivanje ionskih tragova: (a) fisijski fragmenti. (b) alfa čestice ili fisijski fragmenti. (c) ionski snop („broad-beam”). (d) ionski mikrosnop („fine-beam”). [5]

Iradijacija krutine karakterizirana je sljedećim parametrima projektila, fizikalnim jedinicama i tipičnim parametrima doseg (Tablica 1.1).

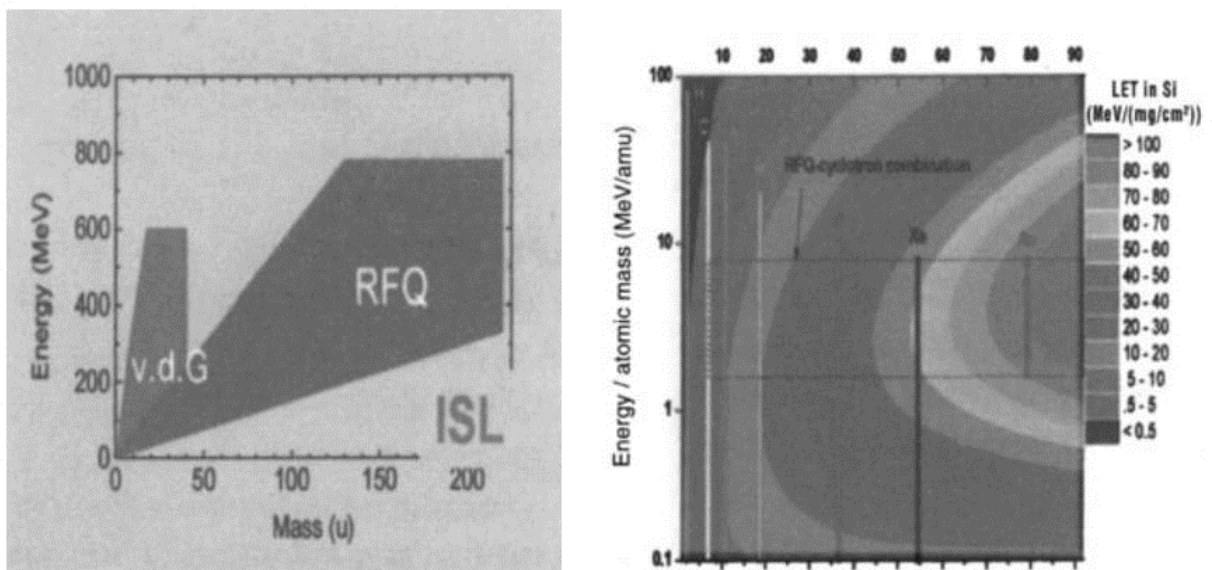
nuklearni naboj $Z$	$1 \leq Z \leq 92$
kinetička energija iona $T$ (MeV)	$10^0 \leq T \leq 10^4$
specifična energija iona $T_s$ (MeV/ u)	$10^{-2} \leq T_s \leq 10^2$
upadni kut iona $\alpha$ (°)	$0^\circ \leq \alpha \leq 90^\circ$
kutni rasap ionske zrake $\Delta\alpha$ (°)	$0^\circ \leq \Delta\alpha \leq 180^\circ$
intenzitet snopa čestica $I$ (čestice / s)	$10^0 \leq I \leq 10^{14}$
tok čestica $F$ (čestice / ( $cm^2 s^{-1}$ ))	$10^0 \leq F \leq 10^{15}$
površinska doza („fluence”) (čestice / $cm^2$ )	$10^0 \leq N \leq 10^{12}$

Tablica 2.1: Iradijacijski parametri, jedinice i tipični rasponi vrijednosti za stvaranje ionskih tragova u krutinama. Prema [5]

Iako se energetske ioni mogu proizvesti na nekoliko načina danas je najčešći pristup preko ionskih implantatora ili ionskih ubrzivača dok se ciklotroni, sinhrociklotroni, radioaktivni uzorci i nuklearni reaktori koriste nešto rijede. Razlog takve popularnosti je činjenica da je moguće proizvesti čist snop bilo kojeg iona bilo koje

energije. Glavna razlika između ta dva uređaja je u dostupnom energijskom rasponu i snopovskim strujama. Implantatori rade u rasponu energije od 10 do nekoliko 100 keV sa visokim strujama od desetak  $\mu A$  do desetak mA. Ionski ubrzivači rade u MeV energetsom području no sa nižim strujama koje idu do nekih 100  $\mu A$ .

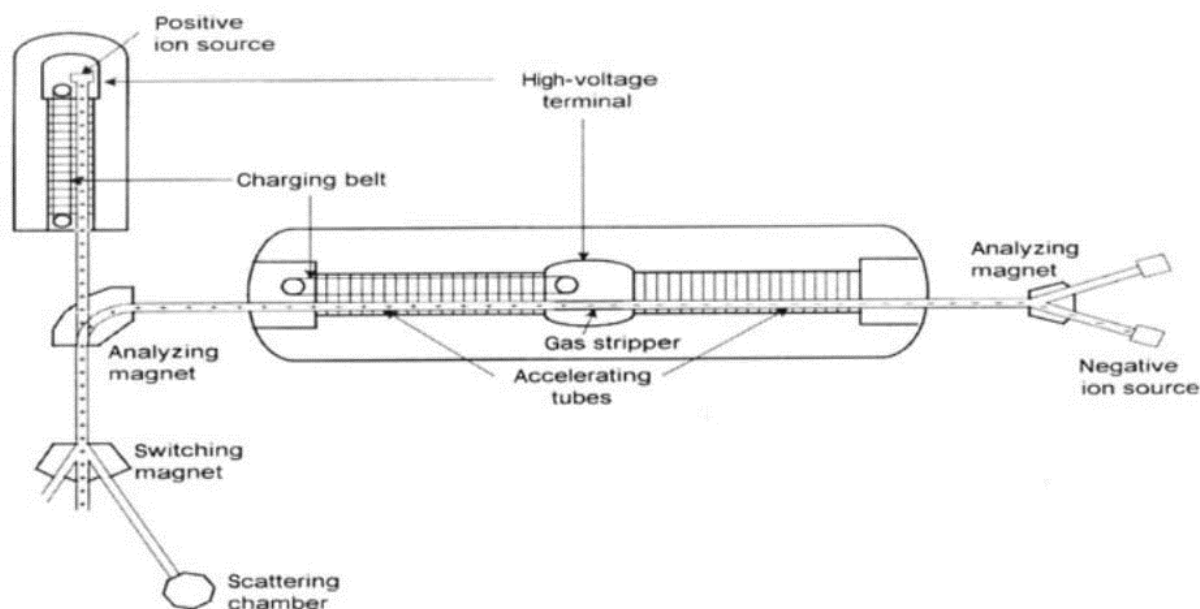
Treba napomenuti da neki visokoenergetski nuklearni ubrzivači mogu postići energije između 0.5 i 5 GeV (npr., vidi Slika 2.7a) no samo rijetki od njih se ujedno koriste i za ozračivanje polimera i njihovo istraživanje. Za to polje istraživanja najvažniji je raspon energije od 1.5 do 5 MeV po nukleonu kako taj raspon sadrži maksimum elektronske zaustavne moći projektila odnosno daje najveću gustoću energije u ionskom tragu unutar mete (Slika 2.7b). Taj raspon energije je još uvijek ispod granice Coulombove barijere za nuklearne reakcije tako da nuklearne reakcije u meti nisu vjerojatne. Maksimalna struja snopa dostupna za neku masu projektila je manje važna za primjene u polimerima zbog njihove velike osjetljivosti.



Slika 2.7: Primjer visokoenergetskog ubrzivačkog sustava namijenjenog za istraživanje materijala ISL u Berlinu. a) dostupni energijski raspon kao funkcija mase projektila za dvije kombinacije ubrzivača. VdG: kombinacija van de Graaff injektora i ciklotrona, RFQ: kombinacija radiofrekventnog injektora i ciklotrona. b) energija po masi atoma kao funkcija atomske mase projektila. Različite boje označuju pripadne transfere energije po jedinici puta (ovdje za amorfnu Si metu). Raspon unutar kojeg RFA ciklotron radi (označeno iscrtkanim pravokutnikom) podudara se sa režimom maksimalnog linearnog transfera energije (eng. linear energy transfer - LET) što je od najveće koristi za istraživanja materijala. (preuzeto od: Hahn-Meitner-Institute Berlin; Ion Beam Laboratory ISL) [6]

### 2.2.1 Ionski implantatori

Kao što je i ranije navedeno ionski implantatori su uređaju koji podržavaju struje visokog intenziteta, između nekoliko stotina  $\mu A$  pa sve do nekoliko stotina mA (ukupne struje) pri relativno niskim energijama u keV području. Sastoje se od a) pozitivnog izvora iona, b) ekstrakcijskog sustava, c) analizirajućeg magneta gdje se obavlja razdvajanje po masi čestica, d) ubrzivačkog sustava, e) skretnog (eng. switching) uređaja, f) pomoćnih snopovskih cijevi s pripadnim komorama za metu (Slika 2.8). Ionski izvori koji se koriste su uglavnom dva tipa: a) hot-filament, hollow-cathode izvori ili b) sputter-ion izvor. Svaki ima svoje prednosti i nedostatke. Hot-filament izvori su jednostavni za korištenje, ali ne daju bilo kakav, proizvoljan snop zbog temperature peći (tipično 1500 °C) za isparavanje krutina. K tome, materijali poput Mo, W i Hf s niskim tlakom para teško se dobivaju i pri visokim temperaturama. S druge strane, sputter izvori daju bilo kakav snop i visoke struje, ali su složeni za upravljanje i skuplji. Ostali ionski izvori kao što je radiofrekventni, Freeman i Bernas rijetko se nalaze u modernim istraživanjima sa ionskim implantatorima.



Slika 2.8: Ogledna shema udruženog ionskog implantatorskog i ubrzivačkog postrojenja. Implantator je prikazan u gornjem lijevom kutu i tipa van de Graaff dok je ubrzivač tandem tipa. [6]

Nakon što je proizveden ionski snop i ekstrahiran iz ionskog izvora prolazi kroz analizirajući magnet koji obavlja ionsku selekciju te se tako formira čist snop za ubrzivački sustav. Dobar analizatorski sustav mora imati kvalitetu 1/200 odnosno mora biti sposoban izdvojiti jedan izotop čak i ako je masa analizirajućeg iona 200 amu (eng. atomic mass units - atomske jedinice mase). Čvrstostanjski izvori snage opskrbljuju ubrzivački sustav. Moderni izvori mogu dati napone sve do 500 kV. Cijeli implantator je polariziran snagom izvora dok su pozitivni ioni ubrzavani u ubrzavačkoj cijevi koja spaja analizirajući magnet implantatora sa uzemljenim komorama za mete (vidi slika 2.8). Skretni sustav koji usmjerava snop prema jednoj od mogućih snopovskih linija (očekivano, kod jedne snopovske linije nije potreban) može biti elektrostatskog ili magnetskog tipa. Sa implantacijskim sustavom dolazi okomito i vodoravno skenirajući sustav koji osigurava uniformnu implantaciju na površinu od tipično  $40\text{ cm}^2$ . Implantacija i analizirajuće komore s metama objasniti će se u nastavku.

### 2.2.2 Elektrostatski ubrzivači

Rad elektrostatskih ubrzivača jednak je kao i što je bio već kod prvih prototipova sagrađenih početkom tridesetih godina prošlog stoljeća. Najuspješniji od njih bili su Cockroft-Walton i van de Graaff ubrzivači. 1932. J. Cockroft i E. Walton sagradili su na Cambridgeu ubrzivač baziran na multiplikaciji napona koji je mogao ubrzati protone na 380 keV-a. Desetljećima je korišten kao izvor neutrona badurajući se na (d, n) reakcijama sve dok se nije počelo primjenjivati istu stvar na novim generacijama MV tandem ubrzivača napravljenih bez pokretnih djelova.

R.J. van de Graaff deminstrirao je 1931. u Princetonu kako proizvesti 1 MV razlike potencijala izvedu terminala dva generatora nabijanih remenom. Van de Graaff ubrzivač je i dan danas najbolji poznati tip elektrostatskog ubrzivača. Njegov glavni dio jest generator visokog napona. Sastoji se od jedinstvenog prijenosnog remena koji prenosi elektrostatski naboj (proizveden istosmjernim generatorom) sve do šupljikastog terminala. Visok istosmjerni potencijal zadržava se kontinuiranim odlaskom naboja nazad u zemlju preko djelitelja napona velikog otpora. Snop pozitivnih iona dobiva se iz radiofrekventnog izvora ugrađenog na visokonaponski terminal. Pozitivni ioni se ubrzavaju kroz ubrzivačku cijev formirajući MeV snop iona. To

je primjer „single-end” ubrzivača i uglavnom se koristi za plinove H, He, Ne itd.

Svestranija verzija van de Graaff ubrzivača je „tandem”. Oni posjeduju izvor negativnih iona izvan ubrzivača, analizirajući magnet, dvo-stupanjski ubrzivački sustav, sustav za skidanje elektrona („stripper”), skretni magnet te pripadne snopovske cijevi. Ovakav ubrzivač obično ima dva negativna ionska izvora, prvi za H i He ione koji mogu biti RF i duoplasmatron tipa, a drugi koji je dobar za sve ostale elemente - obično sputter izvor. Analizirajući magnet obavlja istu funkciju kao kod implantacijskog tipa ubrzivača. Poželjno je da bude tipa  $90^\circ$  kako je tada kvaliteta 1/200 lako ostvariva. Sustav za skidanje elektrona sa snopa ubrzanih negativnih iona nalazi se na visokonaponskom terminalu. i obično je građen od tanke ugljikove folije ( $2\text{--}5\text{ }\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ), ili nisko-tlačnog plina unutar uskog kanala.

Ubrzani ioni se ponovi ubrzavaju pomoću iste razlike potencijala. Ukupna energija (keV ili MeV) koji dobije ion je  $(n+1)qV$ , gdje je  $n$  nabojno stanje iona nakon strippera,  $q$  je naboj elektrona, a  $V$  napon na terminalu (ne uzimamo u obzir napon primjenjen kod ionskog izvora koji je reda nekoliko desetaka kV). Skretni magnet obavlja dvojaku ulogu, najprije izdvaja među ionima različitih nabojnih stanja koji izlaze iz strippera željene te usmjerava ionski snop u željenu snopovsku cijev. U usporedbi s van de Graaff ubrzivačima dostupan je veći raspon energija i većina različitih iona. Maksimalni postignuti napon je 35 MV no većina ih radi u niskom MeV području kako je to područje nazanimljivije kod istraživanja materijala. Umjesto običnog remena većina novih današnjih ubrzivača rabe lance napravljene od izolatorskih i metalnih veza (NEC pelletrons) ili čvrsto-stanjske izvore kao ranije navedene (High Voltage Europe).

Za proizvodnju jako fokusiranih ionskih snopova najbolji izbor su ioni tekućih metala zbog male površine emisije iona što je preduvjet proizvodnje takvog snopa. Takvi se snopovi tad uvode u uzastopni niz otvora, deflektora, nereflektirajućih otvora i leća. Leće se prilagođavaju kako bi se snop fokusirao na površinu mete. Čestice koje se raspršuju na prvom otvoru značajno se guše drugim. Pozicija snopa na površini mete može se prilagođavati serijom deflektora. Rezolucije ostvarive ovakvim postavom su između 500 i 100 nm.

### 2.2.3 Visokoenergetski ubrzivači

Kod linearnih visokoenergetskih ubrzivača čestice prolaze kroz određenu razliku potencijala nekoliko puta. To se postiže kod linearnog ubrzivača (LINAC) pomoću visokofrekventnog vala koji putuje istom brzinom kao i grupa čestica. To podrazumijeva faznu stabilnost grupe čestica kako se čestice koje pristižu prije vala usporavaju dok se čestice iza ubrzavaju. Konstruirajući uzastupni niz šupljina uz visokofrekventno polje između tako da se valna brzina postepeno povećava s prijašnjom udaljenošću imamo neto ubrzanje grupe čestica. Ovaj koncept omogućava ubrzanje čestica različitih masa na istu brzinu samo mijenjajući napon kroz šupljine. Snop čestica se ubrzava u obliku pojedinih pulseva. Ove ubrzivače karakterizira velika duljina driftnih cijevi i velike frekvencije valova za ubrzavanje.

Kod ciklotronskih visokofrekventnih ubrzivača snop čestica putuje kružnom putanjom unutar šupljih elektroda („D”), uz šupljinu između svakog poluciklusa. Kružno gibanje čestica ostvareno je uniformnim magnetskim poljem. Visoka frekvencija za ubrzavanje primjenjuje se samo na šupljine. Kako čestice prolaze svaki poluciklus u isto vrijeme, neovisno o brzini, ta frekvencija može ostati ista sve dok se počnu javljati relativistički efekti. Tada je potrebno prilagođavati polje kako bi održali stalnu fazu kruženja. Kako se radijus kruženja čestica povećava proporcionalno korijenu energije ukupna putanja čestica postaje spiralna. Snop treba biti uveden blizu sredine D elektroda te sproveden sve do maksimalnog radijusa ciklotrona. Ukupan snop tada pulsira frekvencijom sličnom kao kod LINAC-a. U nekim slučajevima ciklotroni mogu imati vrlo male dimenzije što im je velika prednost u odnosu na elektrostatske ubrzivače.

Posljednji tip visokofrekventnog ubrzivača naziva sinhrotron umjesto kruženja čestica po spiralnim putanjama kao kod ciklotrona prisiljava čestice na gibanje po kružnim putanjama stalnog radijusa gdje se magnetsko polje i frekvencija šupljina povećavaju tijekom ciklusa ubrzavanja. To omogućava korištenje jeftinijih manjih magneta te u isto vrijeme postizanje puno većih energija. Primjer takvog postrojenja je sinhrotron u Gesellschaft für Schwerionenphysik (GSI) Darmstadt.

## 2.2.4 Radioaktivni izvori i nuklearni reaktori

Primjena gotovo svih radioaktivnih izvora je ograničena na proizvodnju  $\alpha$  čestica sa dobro definiranim energijama. Važniji  $\alpha$  izvori su npr.  $^{241}\text{Am}$  ( $E_\alpha = 5.49 \text{ MeV}$  (85%) i  $E_\alpha = 5.44 \text{ MeV}$  (13%);  $T_{1/2} = 433 \text{ god.}$ ) ili  $^{221}\text{Th}$  ( $E_\alpha = 5.421 \text{ MeV}$  (71%) i  $E_\alpha = 5.338 \text{ MeV}$  (28%);  $T_{1/2} = 1.9 \text{ god.}$ ).  $E_\alpha$  jest energija najvažnijih  $\alpha$  čestica, a  $T_{1/2}$  vrijeme poluživota nuklida. Reaktori koji koriste fisijske produkte kao i radionuklide  $^{252}\text{Cf}$  omogućava istovremeno korištenje spektra različitih čestica energija između 50 i 100 MeV. Iako je tok čestica iz radioaktivnih  $\alpha$  izvora malen (do  $10^6 \text{ čestica/cm}^2 \text{ s}^{-1}$  izotropno emitiranih), proizvode velike tokove iona koje iznose oko  $10^{14} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$  za unaprijed usmjeren izotropni snop. Svojstva određuju raspon primjena pojedinih izvora:  $\alpha$  uzorci se općenito koriste za kalibraciju, jednostavne eksperimentalne testove i analitičke tehnike s niskim primijenjenim dozama kao što je ionska transmisijaska spektrometrija (eng Ion transmission spectrometry). Fisijski produkti mogu se koristiti kao jeftin i brz način pripreme ionskih tragova u polimerima.

Dok su  $^{252}\text{Cf}$  izvori dobri za različite male i jednostavne eksperimente dobivanja ionskih tragova u laboratorijskim uvjetima, nuklearni reaktori se koriste za masovnu proizvodnju folija s ionskim tragovima (komercijalni nazivi su npr. „Micropore” i „Nanopore” folije). Reaktori se koriste i za analitičke potrebe u nekim ograničenim slučajevima kao što je primjena  $^7\text{Li}(n, \alpha)^5\text{Be}$  ili  $^{11}\text{B}(n, \alpha)^7\text{Li}$  nuklearnih reakcija za dubinsko profiliranje (npr. neutronska dubinsko profiliranje, eng - neutron depth profiling technique) i neutronska aktivacijska analiza (eng. neutron activation analysis - NAA) za određivanje koncentracije i raspodjele nečistoća s velikom preciznošću. Za sve druge primjene, uključujući proizvodnju folija s ionskim tragovima najbolje kvalitete, koriste se ionski ubrzivači.

## 2.2.5 Komore s metama

Ionski implantatori jednako kao i moderni ionski ubrzivači posjeduju barem jednu snopovsku cijev gdje se snop može odmicati vertikalno i horizontalno tipičnom frekvencijom 1 kHz kako bi se osigurala jednolika implantacija (iznad 1 %) nad površinom



reda veličine  $40 \text{ cm}^2$ . Kontrola doze zračenja vrši se pomoću Faradayeve čašice („Faraday cup”) koja se nalazi u kutevima kvadrata koji je odmah iza nosača uzorka. Uz elektronički postav moguće je vizualno predočiti i prilagoditi odmicanje snopa kako bi se kontroliralo područje uzorka i unesena doza. Uzorak treba biti čvrsto fiksiran za nosač kako bi se učinkovito odvodila disipirana energija (u obliku topline). K tome je potrebno da nosač bude izračen od toplinski vodljivog materijala (npr. Cu) velike mase (velikog toplinskog kapaciteta) s dobrim toplinskim kontaktom s vanjskom posudom (eng. external vessel).

Tokom ozračivanja polimera treba paziti da ne dođe do prevelikog prijenosa topline osjetljivog uzorka. Kao grubo pravilo koje uvijek vrijedi je da unutar volumena uzorka polimera ne smije biti više od 25 mW deponirane snage. U slučaju potrebe, nosač uzoraka se može priključiti na hlađenje ili grijanje kako bi se obavljala ozračivanja na različitim temperaturama. Za ozračivanje polimera obično se primjenjuje raspon temperatura od tekućeg dušika pa sve do  $500^\circ\text{C}$ . Na nosač se tada obično stavlja termočlanak, ali loša ekstrapolacija izmjerene temperature na onu od polimera je nezahvalan zadatak zbog njihove loše toplinske vodljivosti.

Konačno, sam uzorak može se montirati na dvo ili tro osovinski goniometar kako bi se omogućilo ozračivanje uzorka u različitim smjerovima. To je od posebne važnosti za tomografiju i ostala ispitivanja gdje ulogu igra prostorni smjer zračenja kao što je istraživanje putanja i transmisije penetranata te električne vodljivosti u polimerima ozračenim ionima. Za energije čestica ispod  $1 \text{ MeV/amu}$  ozračivanje uzorka obično ide in situ unutar implantacijske komore. U slučaju ozračivanja velikih polimernih uzoraka koji su lako isparivi potrebno je osigurati efikasno ispumpavanje komore s metom kako tlak u komori tijekom ozračivanja ne bi porastao i tako potencijalno ugrozio osjetljivu ubrzivačku opremu.

Za energije čestica iznad  $10 \text{ MeV/amu}$  (domet iona u krutoj tvari iznad  $100 \mu\text{m}$ ) ionski snop se može propustiti kroz 5 do  $10 \mu\text{m}$  tanku metalnu foliju kako bi se ozračivanje moglo obaviti izvan ubrzivača. To omogućava proučavanje npr. unutar snopovskih radiokemijskih reakcija (eng. in-beam radiochemical reactions) s različitim prostornim svojstvima plina (sastav plina, vlažnost, tlak itd.). Prednost jednostavnijeg rukovanja uzorkom je, u ovom slučaju, suprostavljena povećanom kutnom i energetsom rasapu snopa nakon prolaska kroz tanku foliju.

Osim standardnih prethodno opisanih postupaka ozračivanja postoji više specijal-

nih postupaka. Zbog praktične važnosti polimernih ionskih tragova opisat će se samo tehnike važne za njih. Kako bi se ozračivale polimerske folije do  $\sim 1\text{ m}$  širine, snop se otklanja horizontalno dok se folija pomiče vertikalno. To otklanjanje uzrokuje nužno djelomičnu divergenciju snopa. Npr. u postrojenju u Dubni divergencija iznosi  $\pm 0.7^\circ$  mjereno 30 cm širokom trakom<sup>1</sup>. Ta divergencija se nadodaje na divergenciju mirnog snopa koje iznosi  $\pm 1.4^\circ$  (određeno iz divergencije jetkanih tragova<sup>2</sup>).

## 2.3 Polimeri

Polimeri su makromolekule izgrađene od velikog broja ponavljajućih molekularnih jedinica međusobno povezanih kovalentnim vezama. Različite molekule i odvojeni segmenti istih molekula međusobno se povezuju van der Waalsovima silama. Prisutne kovalentne veze su karakterizirane velikim energijama (146 do 628 kJ mol<sup>-1</sup>), kratkim međuatomskim razmacima (0.11 do 0.16 nm) i relativno stalnim kutevima među susjednim vezama. Kovalentne veze određuju toplinsku i fotokemijsku stabilnost polimera. Polimeri imaju veliki omjer čvrstoća kroz masu, jednostavno se oblikuju, lagani su i vrlo su jeftini za proizvodnju. Organizirani su na nekoliko različitih razina:

- Primarna struktura je kemijski građena od monomera i karakterizirana prisutnošću danih funkcionalnih skupina i pripadnom elektronskom strukturom.
- Sekundarna struktura je lanac karakteriziran sa  $10^2$  do  $10^5$  ponavljajućih jedinica u polimernom lancu.
- Tercijarna struktura („molekularna konformacija”) je globalni oblik makromolekule (jedinične ćelije) predodređena slabim van der Waalsovima silama, vodikovim vezama i ukupnim konformacijskim ograničenjima. Općenito, molekule su poredane u cik cak i helikoidalne konfiguracije. Lanci najčešće nisu linearni već su zamotani ili presavijeni (karakteristične duljine 10-100 nm) s određenim praznim prostorom između. Mogu biti vlaknasti, razgranati ili križno savijeni preko kovalentnih veza kao samostalne jedinice ili prepleteni s ostalima.
- Amorfne ili kristalinične strukture (tipična veličina 1-10  $\mu\text{m}$ ) kao kvartarne

---

<sup>1</sup>Apel PYu, personal communication (2001)

<sup>2</sup>Fink D, unpublished measurement (2002)

strukture. Većina polimera ima monokristale građene od više platela (lamela) postavljene jedne iznad druge sa sve manjim i manjim dimenzijama. Savijanje makromolekulskih lanaca događa se tijekom polimerizacije. Dugački lanci se tad poravnavaju u tanke lamele tipične debljine od oko 10 nm i molekularnog lanca duljine oko 100 do 1000 nm.

- Jedinične ćelije ili lamele se mogu globalno poredati i još veće jedinice pod nazivom sferulite (tipična veličina oko 100  $\mu m$ ).

Polimeri građeni od  $\begin{array}{c} | & | \\ -C- & -C- \\ | & | \end{array}$  lanaca dužinom osnovice polimera zovu se „homopolimeri”. Kod „heterolančanih” polimera ugljikovi atomi duž osnovice su zamijenjeni s atomima ostalih elemenata (vidi Slika 2.9a). Kod „homopolimera” uglji-

kovi atomi na osnovici polimera mogu biti vezani jednom vezom:  $\begin{array}{c} X & Z \\ | & | \\ -C- & -C- \\ | & | \\ Y & R \end{array}$  ili dvjema:

$\begin{array}{c} X & Y \\ | & | \\ -C=C- \end{array}$ , gdje X, Y, Z, R=H,  $CH_3$  itd. Na slici 2.9b vidimo neke tipične homopolimere s jednom vezom. Polimeri mogu biti građeni simetrično (npr. X=Y, Z=R) ili antisimetrično. U slučaju antisimetričnosti ih možemo klasificirati prema njihovoj stereoregularnosti. Možemo razlikovati izotaktične, sindiotaktične i ataktične polimere. Sve do sad jedva da se proučavao utjecaj zračenja na ovakve strukture. Jednostavni polimerski lanci mogu formirati ogranke od glavnog lanca:  $\begin{array}{c} | \\ -C- \end{array}$ . Razgranatost smanjuje potencijal za pravilno molekularno pakiranje što smanjuje gustoću polimera (npr. u slučaju polietilena male gustoće - LDPE u odnosu na nerazgranati HDPE, PE velike gustoće).

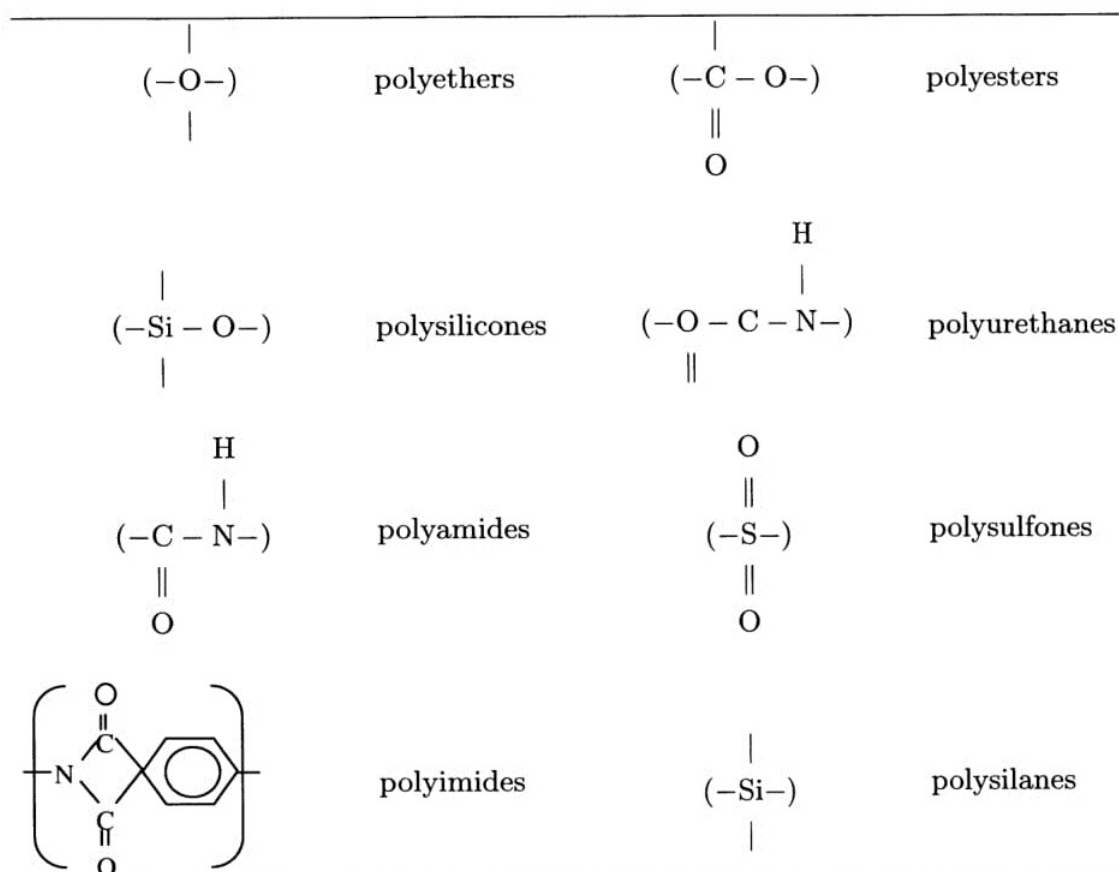
Osim posjedovanja dodatnih grana polimeri mogu biti i križno presavijeni:  $\begin{array}{c} \diagup \\ C \\ \diagdown \end{array}$ . Križno presavijanje ili „vulkanizacija” može se postići a) uključivanjem u proizvodnju pogodnog katalizatora („inicijator”) čime se dobivaju tzv. „duromeri” (eng. thermosets ili duroplasts), b) dodatkom kemijskog učvršćivača (npr. kod epoxy otopina), c) toplina ili d) ionizacijska radijacija - nama najzanimljivije. Pretvorba tekućine ili polukrutine u križno presavijenu strukturu zovemo „curing” (stvrđnjivanje). Vulkanizacija može trošiti vodu (npr. kod vulkanizacije silana). Duromeri imaju veliku otpornost na uobičajena otapala, a primjenom topline im se svojstva degradiraju postepeno bez određene točke tališta. Polimeri koji nisu prošli ovaj postupak stvrđnjivanja i mogu se pretopiti u druge oblike nazivaju se „termoplasti”.

Obje polimerske bočne skupine i njihova geometrijska pozicija utječu na svojstvo polimera. Postoji praktično beskonačno tzv. konformacija danog polimerskog lanca zbog njegove veličine i rotacijskih stupnjeva slobode većine kovalentnih veza što uzrokuje nasumično, prepleteno stanje polimerskih lanaca u talinama i koncentriranim otopinama. Kod kopolimera makromolekule se sastoje od dva ili više tipova polimera. Kod smjesa polimera imamo mješavinu više, često nemješivih makromolekula. Zbog različitih preplitanja polimerskih lanaca polimeri općenito ne kristaliziraju u potpunosti čak ni pod vrlo velikim brzinama hlađenja nego ostaju ili potuno amorfni ili polukristalinični. Polukristalinični polimeri sadrže kristalne dijelove gdje su lanci okrenuti paralelno jedni drugima s nekim posebnim redom. Kod polimera velike molekulske mase lanac pripada najčešće u nekoliko kristalnih uređenja (kristalita). To uzrokuje stres tokom rasta kristala i onemogućava potpunu kristalizaciju čak i kod molekula s pravilnim rasporedom i bez sporednih skupina.

Stupanj kristalizacije kod polimera opisuje odnos kristalne prema amorfnoj komponenti. U praksi, većina je polimera djelomično kristalinično. Kod kristaliničnog polimera segmenti su čvrsto vezani unutar kristalita međumolekulskim silama. Grijanjem kristaliničnog polimera na visoke temperature molekularna mobilnost povezana sa segmentalnom mobilnosti se naglo poveća i polimer se počinje topiti. Ispod ove temperature amorfna područja se mogu pretvoriti u više kristalinična orijentacijom, npr. istezanjem. Stereoregularni (npr. izotaktični i sindiotaktični) polimeri kristaliziraju dok ataktični nisu u mogućnosti. I temperatura i kristaliničnost (ovisi o temperaturi) utječu na makroskopska svojstva kao što je modul smicanja i elastičnosti te mogućnost jetkanja .

Za kristalizaciju polimera potrebni su nukleacijski centri. Nukleacija može biti homogena ili heterogena. Homogena nukleacija posljedica je nekog slučajnog događaja, točnog poretka molekula ili zbog postojanja kristaliničnih mjesta preživjelih od prethodnog očvršćivanja (eng. solidification). Heterogena nukleacija se ne može dobro kontrolirati pa se obično dodaju nukleacijski centri kako bi ju se započelo.

### **2.3.1 Kristaliničnost i temperaturna ovisnost**



**a**

polymer		X	Y	Z	R
polyethylene	PE	H	H	H	H
polytetrafluoroethylene	PTFE	F	F	F	F
polypropylene	PP	H	H	CH <sub>3</sub>	H
poly(vinyl chloride)	PVC	H	H	Cl	H
polystyrene	PS	H	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H
polyisobutylene	(butyl rubber)	H	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
polymethylenemethylacrylate	PMMA	H	H	CH <sub>3</sub>	COOCH <sub>3</sub>

**b**

Slika 2.9: a) Tipične osnovice nekih heterolančanih polimera. S lijeva na desno imamo polietere, poliestere, polisiloksane, poliuretane, poliamide, polisulfone, polimide i polisilane. b) tipični homopolimeri. Odozgora prema dolje imamo polietilen, politetrafluoretilen, polipropilen, polivinil klorid, polistiren, poliizobutilen (butil guma), polimetilmetakrilat. [6]

Kod polimera kao što je PET, tri domene, kristalinična, ograničeno nekristalinična i amorfna postoje simultano u različitim omjerima. Stupanj kristalizacije  $W_c$  je određeno s  $W_c = \Delta H_{m,obs} / \Delta H_{m,0}$  gdje je  $\Delta H_{m,obs} = \Delta H_m - \Delta H_c$ ,  $\Delta H_m$  toplina taljenja,  $\Delta H_c$  toplina rekristalizacije te  $\Delta H_{m,0}$  toplina fuzije potpuno kristaliničnog polimera (npr. kod PET:  $\Delta H_{m,0} = 120 \text{ J/g} = 5.8 \text{ kcal/mol}$ ).

Kristaliničnost polimera se može postići na barem dva različita načina. Potpuno kristalinični materijal proizvodi se toplinskim prekaljivanjem (eng thermal annealing). Osim toga, može se inducitati kristalizacija i izvlačenjem amorfnih listova. No, prava kristaliničnost kao i naprezanjem inducirana kristaliničnost (eng strain-induced crystallinity - SIC) uzrokuju dosta različite strukture. Dok se kod prave kristaliničnosti PET-a glikolne grupe pojavljuju isključivo u obliku trans konformera, a karbonilne grupe su koplanarne s benzenskim prstenima te također u trans konformaciji, pripadna SIC struktura ima produženu trans-glikol strukturu, prstenaste karbonilne grupe imaju istu konformaciju kao amorfni materijal, vjeruje se da sadrži dio konfirmacija izvan ravnine. Sa formacijom kristalita tijekom toplinskog prekaljivanja, PET prolazi kroz međustrukturu sličnu SIC strukturi gdje su glikolne skupine pretvorene iz gauche u trans. Kako karbonilne grupe nisu potpuno trans u odnosu na prsten, molekule ne mogu biti efikasno pakirane u pravu kristalnu strukturu. Samo kada se karbonilne grupe zarotiraju u ispravnu konfiguraciju može se ostvariti prava kristaliničnost.

Kinetika PET kristalizacije kontrolira se s inicijalnom orijentacijom i temperaturom prekaljivanja. PET lančani segmenti trans konformacije počinju se kristalizirati već ispod temperature staklastog prijelaza  $T_g$ , ali snažna kristalizacija je jedino uočena iznad  $\approx 750$  °C. Prekaljivanje iznad  $T_g$  je zbog segmentalne mobilnosti i smanjuje barijeru slobodne energije za formaciju jezgara koja je u mogućnosti povećati brzinu rekristalizacije. Općenito, trans konformer je glavna komponenta u kristalizacijskoj fazi dok je gauche transformer primarno prisutan u presavijenim lancima i amorfnoj fazi, na karajevima lanaca.

Kristaliničnost polimera je funkcija osjetljiva na kristalizacijsku temperaturu i vrijeme prekaljivanja. S povećanjem temperature prekaljivanja i vremena imamo simultani rast domena i za pravu kristaliničnost (svi trans) i ograničenu nekristaliničnost (trans bogato) u slučaju PET na uštrb amorfne faze (gauche bogato), ali dok ograničene nekristalinične domene rastu kontinuirano rast pravih kristaliničnih domena saturira. Situacija je različita za  $\alpha$  - *PVDF*. Kod njega je pronađeno da i mali porast temperature iznad okolne (80°C) dovodi do kompletnog nestanka (110) $\alpha$  i (110) $\beta$  refleksa (eng. reflex) te postepenog smanjenja (111) i (020) sve do nestanka između 150 i 200 °C.

### 2.3.2 Amorfnost i nehomogenost polimera

Amorfni polimeri ne kristaliziraju i postoje kao staklaste krutine. Na temperaturi staklastog prijelaza  $T_g$  uviđamo segmentalnu mobilnost. Ta temperatura je točka faznog prijelaza drugog reda lančane mobilnosti. Točna vrijednost te temperature ovisi o brzini hlađenja. Ispod nje polimer je staklast (lomljiv i tvrd). Iznad nje polimer je viskozna tekućina i sličan gumi. Konkretno promijene znatno ovise o tipu polimera. Na temperaturi nastanka tekućine, kada imamo potpunu molekularnu mobilnost, polimer mijenja stanje iz sličnog gumi u tekuće te počinje teći. Razlog postojanja dodatne kritične temperature je veći stupanj slobode koju imaju kompleksni molekularni lanci, u usporedbi s jednoatomskom tvari. Zbog odsutnosti kristalne rešetke kod amorfni polimera nema pravog taljenja kao ni same temperature tališta.

Ispod  $T_g$  dugodosežna difuzija polimerskih lanaca je blokirana i nasumična kalemljena struktura taljevine zamrznuta. U neravnotežnom staklastom stanju samo su moguća lokalna gibanja polimerskih segmenata koji potpomažu difuziji malih molekula dok makromolekule ostaju nepomične na skali eksperimenta. Neravnotežna priroda staklastog stanja uzrokuje memoriranje prošlih stanja kod transportnih svojstava i pojave lokanih nehomogenosti. Npr. u slučaju strukturne relaksacije koja je popraćena kalemljenjem većeg volumena, može se uzrokovati znatno smanjenje mogućnosti difuzije penetranta u polimer. Kristaliničnost ne mijenja  $T_g$  u mjerljivoj mjeri, ali moguće je da sterično ograničenje uvedeno od strane kristaliničnih područja koja utječu na susjedna, inače mobilna područja polimerskih segmenata, poveća  $T_g$ .

Složeni polimeri su u pravilu više ili manje nehomogeni. To pogotovo vrijedi za različite, komercijalno dostupne plastike. Čak i kada se polimer sastoji od samo jedne faze možemo razlikovati nehomogenosti svojstava, koje se naziva strukturnim gradientima. Kod heterogenih polimerskih materijala raznolikost strukturnih gradijenata je šira. Mogu potjecati od:

- domena iz staklastog stanja i stanja velike elastičnosti
- razlika u stupnjevima križnog presavijanja
- usmjerenih i neusmjerenih domena
- područja s različitim molekularnim masama formiranih zbog spontane fraktacije (npr. smični tok, eng. shear flow)
- amorfni i kristalinični domena

- domena s različitim stupnjevima mikroheterogenosti kod stereoregularnih polimera
- domena s različitim prostornim (gauche-trans izomerizam) i kemijskim strukturama

Industrijski polimerski proizvodi često sadrže strukturne gradijente zbog različitih organskih i anorganskih primjesa i nečistoća. To su stabilizatori, antioksidanti, plastifikatori, punila, boje, tragovi katalizatora itd. Svi strukturni gradijenti uzrokuju lokalnu anizotropiju difuzinih i kemijskih svojstava.

### 2.3.3 Usporedba kristalinične i amorfne faze u polimerima

Dok se amorfna faza u polimerima dobro otapa u raznim otapalima, kristaliničnu fazu je često potrebno najprije zagrijati iznad temperature tališta. Kao opće pravilo, visoka kristaliničnost je korelirana s niskom topivosti i visokom točkom tališta. Talište se smanjuje s nečistoćama kao što su razrijeđivači male molekularne mase, ali i gomilom završetaka lanaca. Polimersko stanje ispod temperature staklastog prijelaza se zove staklasto. Iznad te temperature imamo područje svojstva kože, karakterizirano smanjenjem modula elastičnosti s povećanjem temperature i područje slično gumi s konstantnim modulom. Što je manje polimer kristaliničan to je veće smanjenje modula elastičnosti kod područja sličnog koži. Što je veća duljina polimerskih lanaca i stupanj prepletenosti veće je temperaturno područje u kojem se polimer ponaša poput gume. Još većim povećanjem temperature polimer prelazi u stanje tekuće gume gdje lanci postaju lako gibljivi sve dok naposljetku ne nastupi potpuno taljenje. Povećanjem kristaliničnosti razlika između područja sličnih gumi i koži se smanjuje.

Dostupnost odnosno reaktivnost kemijski aktivnih veza u polimerskom lancu (slabe veze, aktivna mjesta) ovise o strukturnoj heterogenosti. Npr. slabe veze su jače dostupne u amorfnoj fazi nego u kristaliničnoj. Kristaliti su obično smatrani neprobojnim otocima uronjenima u kontinuum propustljive amorfne tvari. Difuzivnost penetranta u kristaliničnoj fazi je dokazano vrlo mala u odnosu na amorfnu. Slobodni volumen kod amorfnihih domena omogućuje više slobode za prerazmjешtanje lančanihi segmenata i olakšava bilo kakvo cijepanje lanaca u slučaju ozračivanja. Toplinska



stabilnost polimera mjeri se njegovim omekšavanjem i temperaturama degradacije. Aromatski i heterociklični polimeri su poznati po izvrsnim toplinskim svojstvima. Ne mekšaju se i zadržavaju formu do na visoke temperature. Krutost materijala je približno proporcionalna koncentraciji križno presavijenih lanaca.

## 2.4 Najčešći polimeri

Jedna mogućnost za klasifikaciju polimera je koristiti njihov stupanj prepletenosti. „Termoplasti” su linearne i slabo razgranate molekule sa zanemarivom prepletenošću. Njihova tvrdoća, elastičnost kao i temperatura staklastog prijelaza su relativno niski, a vlačna čvrstoća velika. Proizvode se polikondenzacijom, polimerizacijom ili poliadicijom. Tipični predstavnici su PC, poliamid, PE, PP, PMMA i poliuretan. „Elastomeri” su slabo prepleteni, jako rastezljivi odnosno elastični polimeri. Tvrdoća im je mala, a temperatura staklastog prijelaza i vlačna čvrstoća osrednja. Tipični predstavnici su poliuretan i izopren. „Duromeri” imaju izrazito križno presavijene lance, a proizvode se polikondenzacijom ili poliadicijom. Mogu ostvariti veliku tvrdoću, njihova temperatura staklastog prijelaza je velika, no elastičnost i vlačna čvrstoća niska te nemaju izražen prijelaz iz staklastog u stanje slično gumi. Tipični predstavnici su poliuretan, epoksi i fenolformaldehid.

Važno svojstvo polimera je sposobnost kvašenja (eng. wettability) određena kritičnom površinskom napetošću (eng. critical surface tension)  $\gamma_c$ . Prema njemu imamo tri kategorije, niska sposobnost ( $30 \text{ mJ/m}^2 > \gamma_c > 10 \text{ mJ/m}^2$ , u koju spada većina floropolimera, poliolefina i polisiloksana), srednja sposobnost ( $40 \text{ mJ/m}^2 > \gamma_c > 30 \text{ mJ/m}^2$ , gdje spada PS, PVA, PMMA i PVC kao važniji primjeri) i velika sposobnost ( $\gamma_c > 40 \text{ mJ/m}^2$ , gdje spada većina kondenzacijskih polimera, PC, PET, PAN, PI, najlon i epoksi smola kao tipičniji materijali).

U ovom poglavlju izložit će se najvažniji polimeri korišteni za proučavanje radijacijskih pojava unutar opsega ovog rada. Iz te perspektive, ograničit će se samo na detaljima vezanim uz tu temu. Za više detalja može se pogledati velik broj izvršne literature na temu polimera. U poglavlju 2.4.1 obrađuju se poliolefini kod kojih imamo polietilen, polipropilen, polistiren i polimetil metakrilat. U 2.4.2 analiziraju

se polieteri kod kojih imamo polietilen eter keton i celulozu. U 2.4.3. su poliesteri od kojih imamo polietilen tereftalat, polikarbonat i polialil diglikol karbonat. Kod 2.4.4 obrađuju se polivinili od kojih nam je najznačajniji polivinilden florid i polivinil klorid. U posljednjem poglavlju 2.4.5 imamo poliimide.

### 2.4.1 Poliolefini

**Polietilen (PE)** otkriven je rane 1933. Postoji više različitih tipova koji se razlikuju u broju i dužini sporednih lanaca, pa k tome imaju i različite međulančane razmake te različit stupanj kristalizacije (tipično 40 do 80 %). Najvažnije su dvije modifikacije polietilena od kojih je jedna modifikacija velike gustoće (HDPE), a druga male gustoće (LDPE), a razlikuju se u stupnju križnog presavijanja lanaca, odnosno kristalnosti (HDPE: 60-80 %, LDPE 40-50 %) i gustoće (HDPE: 0.942 do 0.965 g cm<sup>-3</sup>, LDPE: 0.917 do 0.939 g cm<sup>-3</sup>). U usporedbi s drugim polimerima svi polietileni imaju relativno malu gustoću, izvrsna električna i dielektrična svojstva, veliku otpornost na kemijska sredstva te dobra mehanička svojstva. PE je hidrofoban, odnosno prima samo malu količinu vode. Dodatno, polimerske mješavine sa PE su dobile na velikoj važnosti zbog brojnih primjena.

**Polipropilen (PP)** je izotaktični poliolefin s CH<sub>3</sub> kao sporednim lancem. Proizvodi se polimerizacijom propilena. Najlakši je poznati industrijski polimer te ima veliki faktor čvrstoća - težina. Kako je visoko kristaliničan posjeduje veliku krutost, tvrdoću i vlačnu čvrstoću te ima odlična mehanička i dielektrična svojstva. Dosta je hidrofoban. U usporedbi s PET - najčešće korištenim materijalom za proučavanje nuklearnih tragova pomoću membrane - ima različita kemijska svojstva i lošiju otpornost na zračenje.

**Polistiren (PS)** je poliolefin sa fenolnim bočnim lancem. Loša mehanička svojstva kao što je velika krtost i mala otpornost na šok mogu se znatno poboljšati kopolimerizacijom s nekim elastomerom, npr. butadien. Tako formirani materijal koji je heterogen u μm i sub μm skali zbog formiranja granice između gume i stiren komponente ima veću sposobnost upijanja vode nego PE te lako korodira u atmosferskim uvjetima zbog komponente gume.

**Polimetil metakrilat (PMMA).** Već 1873 sintetizirani su prvi akril esteri akrilne

kiseline te je industrijska proizvodnja prethodnika PMMA započela već 1907. Komercijalno ime *Plexiglas*<sup>®</sup> uvedeno je 1933. Monomeri metil metakrilata proizvode se iz prirodnog ulja pomoću acetona i cijanidne kiseline. Mogu se polimerizirati u PMMA na više načina. PMMA homopolimeri imaju veliku tvrdoću i čvrstoću, ali su kruti. Ova loša osobina se može potpuno izbjeći kopolimerizacijom s elastomerom kao što je polibutadien. Kopolimerizacija s stirenima vodi na vizualno bistre modifikacije. PMMA je jaki izolator. Dobra dielektrična svojstva posjeduje samo u granici niskih frekvencija. Njegova obradivost je odlična no lako je zapaljiv. PMMA je vrlo proziran (~92 %) za vidljivu i UV svjetlost.

Veliki interes je pridodan fluoriranim polimerima kao što je **politetrafluoroetilen (PTFE)** i ostalima, primjenjenim u područjima od medicine do mikroelektronike i kemije zbog velike kemijske inertnosti, toplinske i mehaničke stabilnosti, netoksičnosti, pirolitičkih, feroelektričnih i pizioelektričnih svojstava. PTFE je linearan polimer koji nema grananja lanaca. Visoko je kristaliničan. Ima vrlo malu dielektričnu konstantu. Velika toplinska stabilnost je uvjetovana velikom energijom disocijacije ( $452 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) C-F veza. Osim vrlo elektronegativne prirode fluor štiti C-C veze od vanjskog utjecaja. Koristi se za pumpne ventile i cijevi gdje je potrebna kemijska otpornost te nalazi primjenu kod površinskih premaza u kućanstvu. PTFE mikroprah proizveden izlažući polimer radijaciji od elektronskog snopa često se koristi u širokom krugu područja uključujući kao sastojak lubrikanata.

#### 2.4.2 Polieteri

**Polietilen eter keton (PEEK)** je polukristalinični polimer sa visokom temperaturom staklastog prijelaza ( $143^{\circ}\text{C}$ ) i visokom temperaturom tališta ( $343^{\circ}\text{C}$ ). Relativno je novi industrijski plastični materijal te ima dobra toplinska, kemijska svojstva i otporan je na radijaciju pa se može očekivati da će biti primjenjen kao npr. električni izolator. PEEK ima ketonsku vezu s dipolnim momentom u glavnom lancu. Po mjerenju toplinski stimuliranom strujom (TSC, eng. thermal stimulated current), uviđaju se dva vrha  $\alpha$  i  $\beta$  na  $163$  i  $153^{\circ}\text{C}$ . Drugi vrh je od depolarizacije PEEK dipola, a posljedica je staklastog prijelaza koji se odvija na  $10^{\circ}\text{C}$  nižoj temperaturi.

**Celuloza** se sastoji od pločastih molekula glukoze povezanih međusobno kisi-

kovim mostovima. Polimer je dosta savitljiv na mjestima kisikovih mostova koji se mogu savijati i rotirati. Prirodni je polimer i koristi se kod biljnih staničnih membrana. Čista celuloza, poli- $\beta$ -1,4-D-anhidroglukoza, ima molekularnu težinu sve do  $\sim 13000$  s malim rasapom vrijednosti. Zbog visoke kristaliničnosti i unutarmolekularnih vodikovih mostova nije topiva u vodi. Vodikovi mostovi se formiraju snažnim privlačenjem hidroksilnih (-OH) grupa. Prirodna celuloza ima složenu strukturu koja se sastoji od spiralnog skupa mikrofibrila, a zbog takve uvijenosti ima veliku mehaničku čvrstoću. Celuloza se može hidrirati u npr. otopinama metalnih kompleksa, može se vrlo lako nitridacijom prevesti u **celulozni nitrati (CN)** ili u celulozu triacetat (Triafol-N) reakcijom s octenom kiselinom. Mješani celulozni ester je celuloza aceto butirat (Triafol-BN) koja sadrži i octene i butiratne skupine u različitim omjerima.

### 2.4.3 Poliesteri

**Polietilen tereftalat (PET)** formira se sukcesivnim dodavanjem 1,2 etan diola („glikol”) i tereftalatne kiseline pa sadrži dvije hidroksilne grupe (-OH) i dvije karboksilne (-COOH). Kako se takva reakcija naziva „estering”, PET pripada kategoriji poliestera. PET filmovi se dvoaksijalno rastežu tokom proizvodnje pa se njegovi kristaliti usmjeravaju paralelno površini folije. Indeks kristaliničnosti može biti poprilično visok, reda 50 %, tako da je permeabilnost, za npr. plinove, dosta niska. Kristalne lamele okružene amorfnim područjem omogućavaju cijeloj strukturi da bude mehanički netaknuta. Ima vrlo dobru mehaničku čvrstoću od  $-196$  do  $+175^{\circ}\text{C}$ .

**Polikarbonat (PC)** ima značajnu savitljivost lanaca. Postoji tzv.  $\gamma$ -relaksacija na  $-72^{\circ}\text{C}$  te  $\beta$ -relaksacija između  $\gamma$ -relaksacije i  $T_g$ .  $\beta$ -relaksacija nastaje kalemljenjem i blisko je vezana s ireverzibilnim strukturnim odnosima koji se odvijaju tijekom fizičkog starenja. To starenje uključuje relaksaciju stresa i kalemljenje viška slobodnog volumena i defekata. To mu pogoršava većinu svojstava (npr. otpornost na fraktaciju, eng. fracture toughness) i općenito vodi na smanjenje difuzivnosti penetrirajućih molekula. Ta strukturna relaksacija traje 1500 h na sobnoj temperaturi i mnogo je brža na povišenim temperaturama. Iako je PC obično amorfan, polako kristalizira ako ga se drži oko temperature  $T_g$ . Tada je kristaliničnost materijala tipično oko 15 do 20 %.

**Polialil diglikol karbonat (PADC)** sadrži dugačke polialilne lance tipa  $-CH_2 - CHR-$ , koji su povezani poliestrom tipa dietilen glikol karbonat. Struktura PADC-a karakterizirana je s dva glavna parametra: (1) koncentracija efektivnih dietilen dikarbonat križnih veza koje spajaju dva polialilna lanca te (2) prosječna duljina polialilnih lanaca. Oba ova parametra doprinose ukupnoj gustoći križnih veza u PADC mreži. Shodno tome, PADC je jedna velika makromolekula. Ona je stabilna i nije podložna alkalnoj hidrolizi, njezina je brzina jetkanja manja nego kod ostalih materijala za proučavanje nuklearnih tragova. PADC struktura je kompletno homogena, izotropna, a polimer prelazi iz iz gumenog stanja u tekuće. PADC lagana, savitljiva, optički bistra i visoko prozirna. Velika osjetljivost na radijaciju - 100 puta više nego npr. polikarbonat - čini ga omiljenim materijalom za detekciju nuklearnih tragova, no utrka za dobivanjem još osjetljivijih detektora tragova još je daleko od završetka i zadnje je dobiven materijal imena SR-90 koji ima još i bolja svojstva kao detektor.

#### 2.4.4 Polivinili

**Polivinilden florid (PVDF)** koristi se od medicine do mikroelektronike i kemije zbog velike kemijske inertnosti, toplinske i mehaničke stabilnosti, netoksičnosti, piro-litičkih, feroelektričnih i piezoelektričnih svojstava. Vinilna grupa  $-CH_2 - CH_2$  može se kombinirati s više drugih grupa kako bi se dobili monomeri koji se mogu polimerizirati u polivinile. Komercijalni PVDF ( $-CH_2 - CF_2-$ ) filmovi imaju prosječnu molekulsku masu od tipično  $2 \times 10^5 \text{ amu}$  s gustoćama od  $1.77 \text{ g cm}^{-3}$  i talištem od  $160^\circ\text{C}$ . Imaju veliku kemijsku inertnost, dobru toplinsku i mehaničku stabilnost i nisu toksični. Zbog jake elektronegativnosti dva F atoma u  $CF_2$  ima veliki električni dipolni moment okomito na polimerski lanac, što je glavni razlog za neobična električna svojstva PVDF-a. PVDF je polukristaliničan polimer (kristaliničnost do 50 %) s najmanje 4 različite faze; alfa faza je najčešća. Rekristalizacijom iz taline, formiraju se sferuliti. Na povišenim temperaturama ( $> 50^\circ\text{C}$ ) PVDF pokazuje pad piroelektričnih svojstava.

**Polivinil klorid (PVC)**, sintetička smola koja se dobiva polimerizacijom vinil klorida Iza polietilena je najkorištenija i najproizvođenija plastika. Primjenjuje se kod mnogih kućanskih i industrijskih proizvoda, od kišnih kabanica, zastora za tuševe pa

sve do okvira za prozore i unutarnjih cjevovoda. U čistoj formi je lagan i krut, a može se proizvesti u fleksibilnoj „plastificiranoj” formi. Pripada grupi polimera kojima je omogućeno križno vezivanje pod utjecajem zračenja. Vinilni klorid ( $CH_2 = CHCl$ ) poznat i kao kloretilen, najčešće se dobiva reakcijom etilena s kisikom i klorovodikom preko bakrenog katalizatora. To je toksičan i kancerogeni plin s kojim se rukuje pod strogim zaštitnim mjerama. PVC nastaje podvrgavanjem vinil klorida visoko reaktivnim spojevima poznatim pod imenom radikalski inicijatori. Pod djelovanjem inicijatora dupla veza monomera vinil klorida se otvara te se jedna od rezultatnih veza koristi za međusobno vezivanje tisuća monomera od kojih je građen polimer. Kemijska formula ponavljajuće jedinice vinil klorida je:  $-CH_2 - CHCl-$ .

#### 2.4.5 Poliimidi

**Poliimidi (PI)** formiraju klasu toplinski stabilnih polimera koji mogu podnijeti više operativne temperature od većine današnjih polimera koji su u upotrebi. Aromatski poliimidi su među atmosferski najotpornijim heterolančanim polimerima. Prisutnost imida i aromatskih prstena u strukturi polimera je kemijski razlog za poboljšanu toplinsku otpornost i stabilnost na djelovanje ionizirajućeg zračenja. Osnovica ovih aromatiziranih polimera je dosta kruta. Lanci mogu rotirati oko fenil eter veza. Velika gustoća odaje kompaktnu strukturu. Prosječna udaljenost molekularnih lanaca je oko 0.5 nm, a unutarmolekularna periodičnost 1.55 nm. PI formira uređene agregate 2 do 2.5 nm debljine koji se ne mogu smatrati kristaliničnima jer ne sadrže dobro definirane međumolekularne refleksije. Lokalno poravnanje lanaca je u smektičkoj varijanti duž osi lanca za nekoliko monomernih jedinica. Povrh segmentalne uređenosti uočena je molekularna orijentacija paralelno površini filmova presvučenih spin-coat metodom, a najnaglašenija za filmove u  $\mu m$  području. Uočene su morfologije koje variraju od polukristalinične do bezstrukturnog stakla ovisno o početnoj temperaturi imidizacije. Molekularni red usmjerenih filmova poboljšava se iznad 350 °C, a neusmjereni filmovi pokazuju povećanje kristaliničnosti iznad 400 °C. Danas se može nabaviti fotoosjetljivi poliimid koji se može fotostrukturirati i stvrdnjivati metodom curing, uz već postojeću osjetljivost na ionsko zračenje.

PI može podnijeti temperature od -269 °C do najmanje 430 °C bez ikakve degra-

dacije. Tako npr. nalazi primjenu za površinske zaštitne slojeve ultrazvičnih letjelica. PI nema točku tališta, a staklasti prijelaz se očekuje između 360 i 410 °C. Poliimidi se naširoko koriste ne samo za električnu izolaciju već i za pasivizaciju i višeslojno prespajanje u mikroelektronici, kako ima dobra svojstva za električnu izolaciju i kao dielektrik, odličnu toplinsku stabilnost i mehaničku čvrstoću. Fotoosjetljivi PI koriste se kod visokoenergijske implantacije za proizvodnju IC kao pokrovni materijal. PMDA-ODA poliimid filmovi pokazuju rezonance prijenosa naboja koje pripadaju pomaku gustoće elektronskog naboja između PMDA i ODA dijelova molekule, odgovornih za bojanje molekule. Piroliza proizvodi značajan gubitak imidnih struktura progresivnim smanjivanjem grupa koje sadrže kisik i dušik zajedno sa značajnom promjenom električnih svojstava. Početno izolatorski PI ( $\rho = 10^{16} \Omega cm$ ) postaje poluvodljiv ( $\rho < 10^2 \Omega cm$ ) pri temperaturi pirolize od oko 700 °C, te naposljetku poput metala ( $\rho = 10^{-2} \Omega cm$ ) pri 900°C. Značajno povećanje vodljivosti se opaža pri zagrijavanju poliimida između 800 i 850 °C, zbog formiranja guste heterociklične mreže karbonskih prstenova unutar polimera.

#### 2.4.6 Fizikalna svojstva polimera

U tablici 2.3 navedena su najvažnija svojstva polimera u okviru proučavanja ionskih tragova. Dane vrijednosti su korištene kod analize veličine tragova ovisno o zaustavnoj moći iona projektila.

### 2.5 Utjecaj ionskog zračenja na polimere

#### 2.5.1 Fizikalni i kemijski procesi u polimerima tijekom zračenja ionima

Kao i svaka druga krutina, polimeri sadrže defekte no mnogi polimerski defekti su jedinstveni za određenu klasu materijala. Npr. lančani krajevi mogu biti prisutni unu-

<i>Polimer</i>	$\rho / \text{kg m}^{-3}$	$c / \text{J kg}^{-1} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$	$T_m / \text{ } ^\circ\text{C}$	$T_g / \text{ } ^\circ\text{C}$
<i>CN</i>	1400	1500	160	55
<i>CR – 39/PADC</i>	1300	2300	100	90
<i>PC</i>	1200	1210	155	150
<i>PE</i>	930	2100	85	–80
<i>PET</i>	1400	1250	260	75
<i>PI</i>	1420	1120	390	385
<i>PMMA</i>	950	1500	160	125
<i>PP</i>	900	1920	160	–10
<i>PS</i>	1060	1400	240	100
<i>PTFE</i>	2200	1170	330	120
<i>PVDF</i>	1800	1120	180	–35
<i>PVC</i>	1300	1000	180	80
<i>PEEK</i>	1320	1340	345	145

Tablica 2.2: Osnovna svojstva polimera korištenih za proučavanje ionskih tragova. U prvom stupcu je naveden naziv polimera od značaja, u drugom prosječna gustoća, u trećem specifični toplinski kapacitet, u četvrtom okvirna temperatura taljenja te u petom prosječna temperatura staklastog prijelaza.

tar kristala, može biti presavijanja lanaca unutar kristala (npr. ukopane petlje, eng. buried loops) ili netočna jedinica unutar lanca (npr. PP jedinica unutar PE lanca). Možemo imati i nepostojanje bočnih lanaca (nastajanje radikala) i moguću pojavu dislokacija. Svi navedeni defekti uzrokuju povećanje jedinične ćelije, specifičnog volumena te smanjuju talište. Dodatno, mikropraznine koje su uvijek prisutne kod polimera u volumenu od 1 do  $10^{-9}$  vol.%, gustoće od  $10^6$  do  $10^9 \text{ cm}^{-3}$  te promjera sve do  $4 \mu\text{m}$ . Tipične mikropukotine su 10 do 30 nm te rastu pod utjecajem električki i mehanički uzrokovanog stresa.

Fizičko starenje polimera uzrokuje smnjenje slobodnog volumena. Kemijsko starenje mu obično prethodi s formacijom  $R^*$  slobodnih radikala nakon prethodnog koraka X, npr.  $X + R_{a+b} \longrightarrow R_a^* + R_b^*$ . Slobodni radikali su kemijski vrlo reaktivni i vode na propagacijsko cijepanje lanaca ili formiranje mreže križno presavijenih lanaca kroz lančane reakcije. Inicijator može biti uzrokovan toplinski, oksidativni, mehanički, preko hidrolize ili uzrokovan apsorpcijom UV ili druge ionizacijske radijacije. Oksidativni inicijator mogu biti nusproizvodi kod proizvodnje polimera kataliziran metalnim ionima. Foto oksidaciju mogu uzrokovati i nusprodukti koji apsorbiraju UV zračenje. Reakcija polimera s  $H^+$  ili  $OH^-$  ionima iz disocijacije vode, u lužnatom ili kiselom okruženju, može formirati ione polimera koji doprinose starenju. Prisutnost električnih polja znatno pojačava prethodno navedene faktore pogoršanja polimera



zbog omogućavanja disocijacije i ionskog transporta koji uzrokuju povećanje stresa u materijalu. U ekstremnim slučajevima to može dovesti do električnog proboja koji uzrokuje „električna stabla” (eng. electrical trees) ili u slučaju prisutnosti vode „vodena stabla” (eng. water trees”).

Najčešće korišteni polimeri za ionsko ozračivanje su dostupni, među ostalima, kao savitljive tanke folije debljine od nekoliko  $\mu m$  pa do nekoliko 100  $\mu m$ , nekoliko 10 cm do nekoliko m širine te duljine do nekih 100 m. Često je također moguće nanijeti polimer metodom „spin coat” na odgovarajući supstrat, npr. silicijske kružne ploče (eng. silicon wafers). Za tu primjenu, polimeri se mogu otopiti u odgovarajućem otapalu kao što je npr. toluen. Kada je proces otapanja spor (npr. za polisilane) može se povećati toplinom i/ili ultrazvučnim tretmanom. Netopljivi zaostaci mogu se filtrirati ili sedimentirati u centrifugi kako bi se dobile čiste otopine. Polimeri omogućuju fleksibilnost, jednostavnu obradu i dobra izolacijska svojstva što ih čini pogodnima za mnoge zadatke. Kod nekih slučajeva ista ta svojstva ograničavaju njihovu daljnju primjenu. Njihovo ozračivanje pruža način za modifikaciju njihovih svojstava.

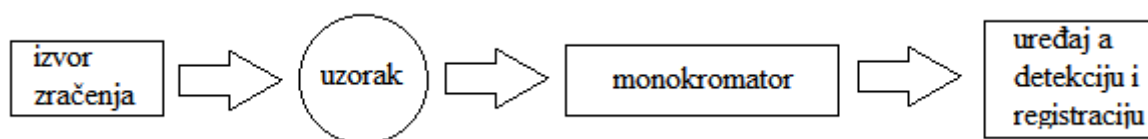
### **2.5.2 Eksperimentalne tehnike za mjerenje ionskih tragova u polimerima**

Brojne tehnike su dostupne za mjerenje dimenzija ionskih tragova u polimerima. Veća će se težina dati opisu primjene tehnike na polimeru i kako se dolazi do pouzdanog rezultata, a manje na samoj instrumentalnoj metodi. U nastavku će se navesti samo najvažnije koje su ujedno i iskorištene za dobivanje tragova kod nekih polimera. Spomenute tehnike može se podijeliti u dvije kategorije. Prva proučava kemijske promijene u meti odnosno cijepanje lanaca, križno povezivanje, nastanak radikala, nastanak produkata reakcija. U tu kategoriju, među ostalima, spada infracrvena spektroskopija, Ramanova spektroskopija te jetkanje. Druga kategorija eksperimentalnih tehnika proučava strukturne promjene u polimerskom materijalu, odnosno promjene u kristaliničnosti, nastanak fluktuacija gustoće (npr. nastanak klastera i pora), nastanak faznih kontrasta. U to kategoriju spada, među ostalima, diferencijalna skenirajuća kalorimetrija, raspršenje X zraka, raspršenje neutronima i X zrakama pod malim kutem, optička i UV spektroskopija, proučavanje vodljivosti

(konduktometrija), transmisijska elektronska mikroskopija, skenirajuća elektronska mikroskopija, skenirajuća tunelirajuća mikroskopija te atomska mikroskopija sila.

### 2.5.3 Infracrvena spektroskopija (IR, FTIR)

Iz IR spektra može se saznati informacija o tipu i razmještaju veza i pojavnosti određenih funkcionalnih grupa. Metodom izravno opažamo energijske razlike među molekularnim stanjima. IR spektar je jedinstven za svaku molekulu pa se može iz malih pomaka u vrpce zaključiti o odvijanju kemijskih procesa. Svaka molekularna grupa unutar polimera sadrži karakteristične frekvencije vibracijskih i rotacijskih oscilacija koje leže u infracrvenom (IR) i mikrovalnom području, respektivno. Ovdje se ograničavamo na infracrveni spektar od vibracijskih pobuđenja. Na slici 2.10 vidimo kvalitativni prikaz postava, a na slici 2.11 neke tipične spektre.



Slika 2.10: Shema tipičnog postava za IR spektroskopiju. Apsorpcija/transmisija se promatra pod  $0^\circ$  od upadnog zračenja. Monokromator se prilagođava infracrvenom području spektra. Prema [7]

Možemo razlikovati daleki, srednji i bliski IR pojas. Srednje područje  $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ , korenspodira najjednostavnijoj i najjačoj vibraciji apsorpcijskih frekvencija („fundamentalnih” frekvencija) organskih molekula koje su IR aktivne. Apsorpcijske vrpce u bliskom IR pojasu ( $4000\text{ do }13000\text{ cm}^{-1}$ ) su prizvuci i kombinacije apsorpcijskih pojaseva od fundamentalnih vibracijskih frekvencija i k tome su širi i slabiji.

Mora se razlikovati između vibracija kostura sustava gdje doprinosi cijela molekula i lokalnih vibracija. Vibracije duž osovine veza opisuju se kao valentne ili vibracije istezanja, dok se kutne modifikacije pridodaju rotacijskim ili vezujućim vibracijama. U istoj grupi vibracija, apsorpcijski maksimum vibracija istezanja je uvijek viši od deformacijskih vibracija. Optička pobuda vibracija je jedino moguća ako se

simetrija raspodjele naboja u molekuli promijeni, npr. ako imamo električno polje iz materijala koje može interagirati s radijacijom (izborna pravila). Takav oscilirajući dipol apsorbira iz nadolazećeg elektromagnetskog zračenja samo vlastitu frekvenciju. Zbog toga molekule s visokom simetrijom sadrže samo nekoliko IR vrpce, jer je dio vibracija neaktivan zbog izbornih pravila.

Po transmisiji ili refleksiji svjetlosti od polimera uviđa se iščezavanje karakterističnih frekvencija u spektrima te oni time postaju pogodni za analizu. Promjene u intenzitetima IR spektra formacijom ovakvih karakterističnih oscilatornih vrpce po ozračivanju daje informaciju o uništenju starih ili formaciji novih kemijskih veza i/ili funkcionalnih grupa. Kako su najintenzivnije, vrpce vibracija istezanja su najpogodnije za uviđanje kemijskih promijena. Atmosferski uvjeti prostorijske kao što su kontaminirajuće čestice, vlažnost i osvjetljenje značajno utječu na popunjenost vrpce unutar polimera. Danas se infracrveni spektri dobivaju uglavnom preko Fourierove transformacije samog spektra (FTIR) koji se ujedno mogu koristiti i za proučavanje kristaliničnosti polimera. Takva spektroskopija pokriva valne duljine od tipično 2000 do 40000 nm, odnosno 250 do 5000  $cm^{-1}$  s rezolucijom 4  $cm^{-1}$ .

Uobičajeno transparentni polimeri mogu se ispitati i refleksijskom i transmisijском geometrijom ukoliko se koristi odgovarajuća debljinu materijala. Za analizu karakterističnih vrpce IR spektra ozračenog polimera mjeri se razlika između osnovnog inenziteta  $I$  i vršnog intenziteta  $I_0$ . Kako bi se usporedili različiti sustavi razlika se noramlizira na neozračeni uzorak i tako imamo relativni intenzitet:

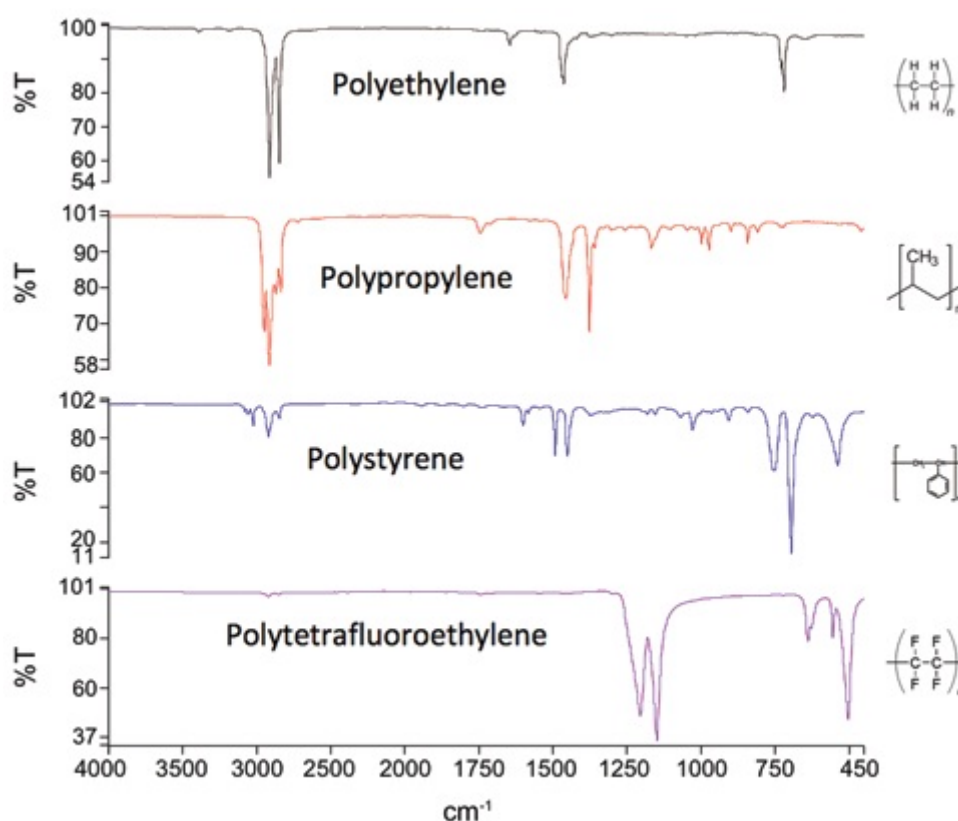
$$I_{rel} = (I - I_0)_{ozrač} / (I - I_0)_{neozrač}. \quad (2.21)$$

Uništenje vrpce nam sugerira vrijednost  $I_{rel} < 1$ . Omjer  $I/I_0$  je transmisija  $T$ :

$$T = I/I_0 = 10^{-akd}. \quad (2.22)$$

Apsorpcijski koeficijent ili „absorbancija”  $a$  je karakteristična konstanta za apsorpciju na određenoj valnoj duljini te bi trebala biti proporcionalna stupnju kemijske promijene. Umnožak koncentracije  $k$  i debljine uzorka  $d$  je mjera količine apsorpcijskih molekula u uzorku. Prethodna se formula može zapisati u obliku Beer-Lambertovog zakona:

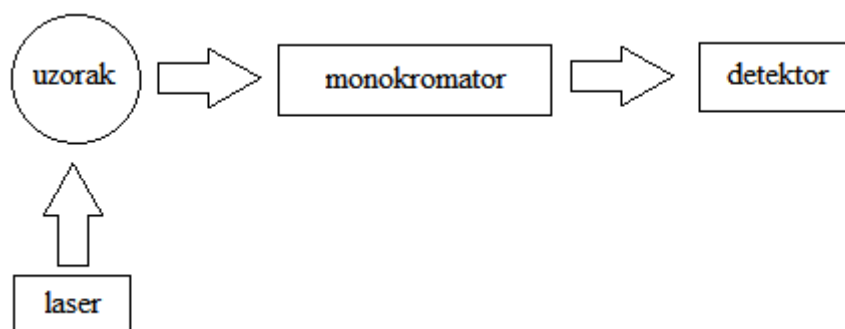
$$A = \log_{10} (I/I_0) = \log_{10} (1/T) = akd. \quad (2.23)$$



Slika 2.11: Tipični IR transmissijski spektri nekih važnijih polimera. Transmisija zračenja je dana u ovisnosti o inverzu valne duljine u  $\text{cm}^{-1}$ . Odozgora prema dolje polietilen, polipropilen, polistiren i politetrafluoretilen. Desno su dane kemijske formule monomera.

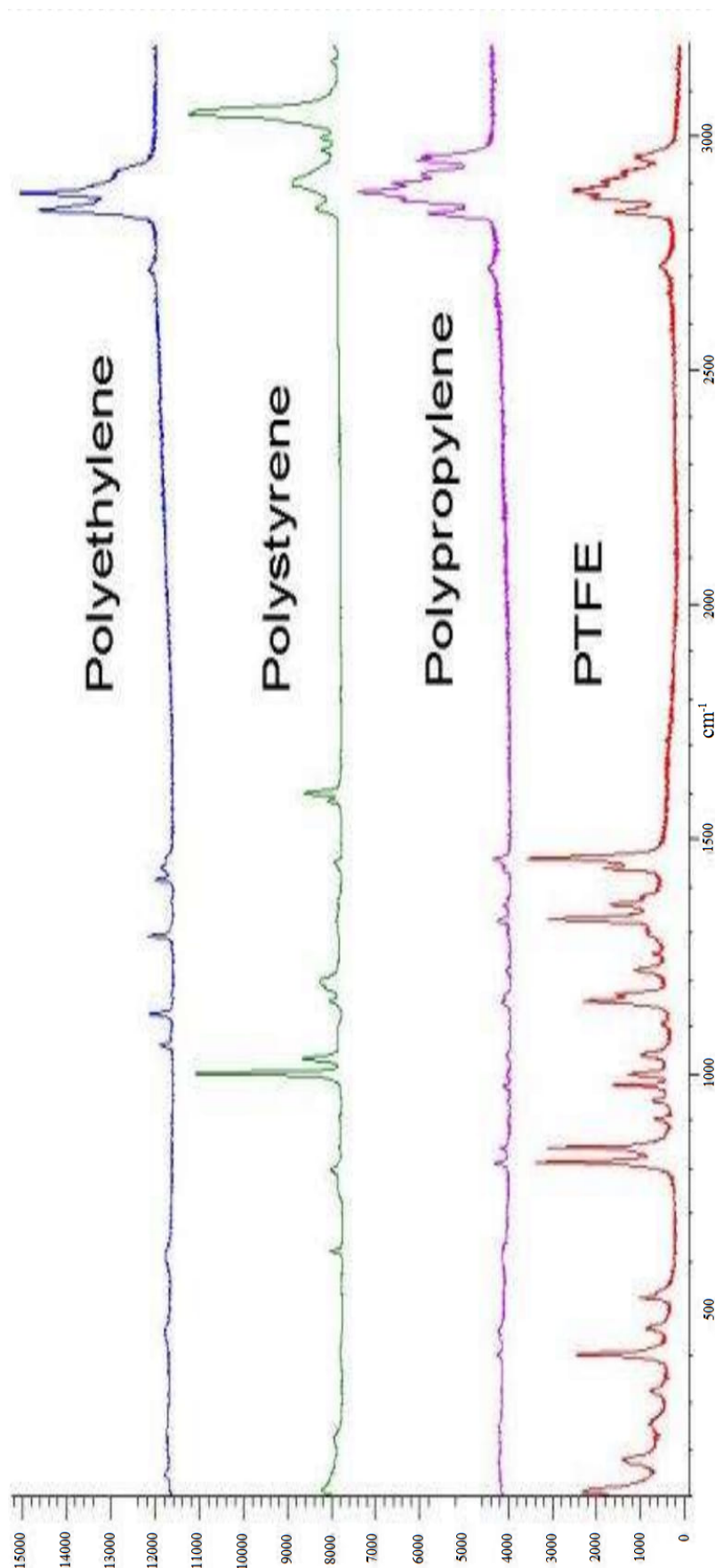
#### 2.5.4 Ramanova spektroskopija

Ramanov efekt omogućuje praćenje molekularnih fenomena optičkom spektroskopijom. Frekvencije molekularnih prijelaza često leže prenisko u infracrvenom području. Ramanov efekt fine promjene energije molekula „superponira” na „osnovnu energiju” ulaznog fotona i čini molekularnu fiziku dostupnom istraživanju optičkim spektrometrima, tj. vidljivoj svjetlosti. Vjerojatnost da se dogodi Ramanov efekt nije velika (svega 1 na milion fotona ga doživi) te je za brzo snimanje potreban vrlo intenzivan monokromatski snop poput lasera. Tipična konfiguracija mjernog postava prikazana je na slici 2.12.



Slika 2.12: Shema postava za Ramanovu spektroskopiju. Laserski snop pada na uzorak dok se efekt promatra obično pod  $90^\circ$  radi izbjegavanja vrlo intenzivne osnovne laserske frekvencije. Monokromator propušta zračenje samo jedne ili uskog pojasa frekvencija. Detektor (fotomultiplikator) mjeri intenzitet propuštene komponente svjetlosti. Prema [7]

Laserski snop pada na uzorak, a mjeri se optičkim spektroskopom postavljenim okomito na smjer lasera kako bi se izbjegao ulazni snop. Ramanova spektroskopija može se koristiti za identifikaciju molekula. Pri prolazu fotona svjetlosti kroz materijal dio energije može apsorbirati molekula. Infracrveni ili svjetlosni snop frekvencije  $\nu_0$  koji prodire u polimer djelomično se odbija istom frekvencijom  $\nu_0$  („Tyndalovo raspršenje”), djelomično s nižom frekvencijom  $\nu_0 - \nu_{abs}$  ukoliko dio energije fotona apsorbira molekula (Stokesova linija), a djelomično s frekvencijom  $\nu_0 + \nu_{abs}$  ukoliko ulazni foton naiđe na pobuđenu molekulu (antistokesova linija) gdje je  $\nu_{abs}$  energija koju karakteristična polimerska funkcionalna grupa apsorbira. Pomaci u frekvenciji nazivaju se „Raman shifts” i obično se izražavaju u valnim brojevima. Ramanove frekvencije su u infracrvenom pojasu. One korespondiraju valentnim i deformacijskim oscilacijama karakterističnim za energije vezanja pridruženih polimerskih grupa. Broj Ramanovih linija je koreliran s prostornom konfiguracijom područja pod razmatranjem. Shodno tome, Ramanova spektroskopija omogućava određivanje promjena u polimerskoj strukturi nakon ozračivanja. Na slici 2.13 vidimo neke tipične Ramanove spektre.



Slika 2.13: Tipični Ramanovi apsorpcijski spektri nekih važnijih polimera. Apsorpcija svjetlosti je dana u ovisnosti o inverzu valne duljine u  $\text{cm}^{-1}$ . Odozgora prema dolje polietilen, polistiren, polipropilen i politetrafluoretilen.

Treba imati na umu prisutnost punila i/ili aditiva unutar polimera koji mogu voditi na pogrešne vrijednosti za npr. FTIR ili Ramanovu spektroskopiju. Npr., komercijalna silikonska guma uvijek pokazuje iščezavanje svih funkcionalnih grupa nakon ozračivanja s brzim teškim ionima ili nakon jetkanja. No to ne prikazuje nužno pripadnu radiokemiju, to je barem djelomično rezultat povećanja zasjenjenja analizirane površine od strane aditiva i punila izloženih polimerskom ionskom sputteringu. Posljedično, pranje ozračenih uzoraka u destiliranoj vodi uklanja te čestice i vodi na djelomičnu obnovu originalnog spektra.<sup>3</sup>

### 2.5.5 Korištenje jetkanja (eng. etching)

Koncentrirane alkalne otopine na povišenim temperaturama su često sposobne reagirati sa specifičnom polimerskom funkcionalnom grupom koja se potom može jednostavno otopiti u, npr. vodi. Što je ova procedura izraženija više se polimera ošteti ionskim zračenjem te se manifestira formacijom radikala i cijepanjem lanaca. Nosuprot tome, ako je polimer zračenjem podvrgnut križnom vezivanju umjesto cijepanja lanaca bit će manje jetkan na toj lokaciji udara nego u okolini. Za slabo oštećeni polimer s nekoliko međusobno udaljenih mjesta oštećenja, prodiranje sredstva za jetkanje u polimer će napraviti nekoliko raštrkanih zona novog slobodnog prostora. Što je jače oštećenje, npr. smanjenjem udaljenosti pojedinačnih radikala povećava se vjerojatnost da će se novoformirane nanopore međusobno spojiti. Za dani prag oštećenja, sve novoformirane pore duž duljine traga će se spojiti u jedno kontinuirano područje, koje se naziva jetkanim tragom. Vanjski utjecaji kao što je temperatura, atmosfersko stanje, prethodno tretiranje s određenim tekućinama ili radijacijom mogu promijeniti efikasnost topivosti oštećenih mjesta, pa time smanjiti („učiniti osjetljivijim”, eng „sensitisation”) ili povećati („kalemljenje”) prag jetkanja traga.

Treba napomenuti da su jetkani tragovi veći od klasično mjerenih latentnih tragova, te je prag za jetkanje veći od praga za stvaranje latentnog traga. U tom smislu dimenzije i pragovi jetkanih tragova mogu biti samo gornja granica, odnosno jedino

---

<sup>3</sup>Fink D, Kuri G, Yang T (1998), neobjavljen rad

se ekstrapolacijom na nulto vrijeme jetkanja mogu raditi procjene dimenzija latentnih tragova.

#### 2.5.6 Diferencijalna skenirajuća kalorimetrija (DSC, eng. Differential scanning calorimetry)

DSC određuje potrebnu ili otpuštenu toplinu tokom grijanja polimerskog uzorka preko razlike u toku topline prema analiziranom uzorku. Npr., kada prolazi kroz fazni prijelaz (npr. iz staklastog u gumeno ili iz krutog u tekuće stanje) tokom grijanja na temperaturi  $T_{ph}$  polimer oslobađa energiju koja se može izmjeriti osjetljivim kalorimetrom. Diferencijacija čini ove promjene još izraženijima. DSC se može također koristiti za proučavanje razlika u kristaliničnosti. Ako se uzorak polimera zagrijava, DSC obično mjeri endotermne vrhove zbog kristalizacije, a nakon hlađenja pronalaze se pripadni egzotermni vrhovi. Ionsko ozračivanje polimera mijenja mu molekularnu strukturu, a time i temperature faznog prijelaza. Entalpije taljenja, a time i temperature taljenja  $T_m$  polimera velike molekulske mase ovise o kemijskoj vrsti i strukturi, savitljivosti pojedinih lančanih molekula te njihovom pakiranju. Savitljivost se određuje unutmolekulskim, a pakiranje međumolekulskim, silama.

U pogledu složenosti faktora koji određuju  $T_m$ , nije posve jednostavno interpretirati DSC rezultate nedvosmisleno. Nasuprot kristala koji sadrže kratke lance, u slučaju makromolekula osnovne lančane jedinice su navezane jedna na drugu, što ograničava broj mogućih konformacija po jedinici te se time smanjuje entalpija taljenja. To smanjenje je izraženije za duže lance. Kao posljedicu imamo povećanje tališta s povećanjem duljine lanca (npr. povećanjem molekularne težine  $M_w$ ).

#### 2.5.7 Raspršenje X zraka (XRD, WAXD-pod velikim kutem)

Slučaj prijenosa energije u raspršenju  $\Delta E = 0$  zove se elastično raspršenje. Raspršenje X zraka valne duljine  $\lambda$  s kristala konstante rešetke  $d$  pod kutem  $\Theta$  opisuje se Braggovim pravilom:



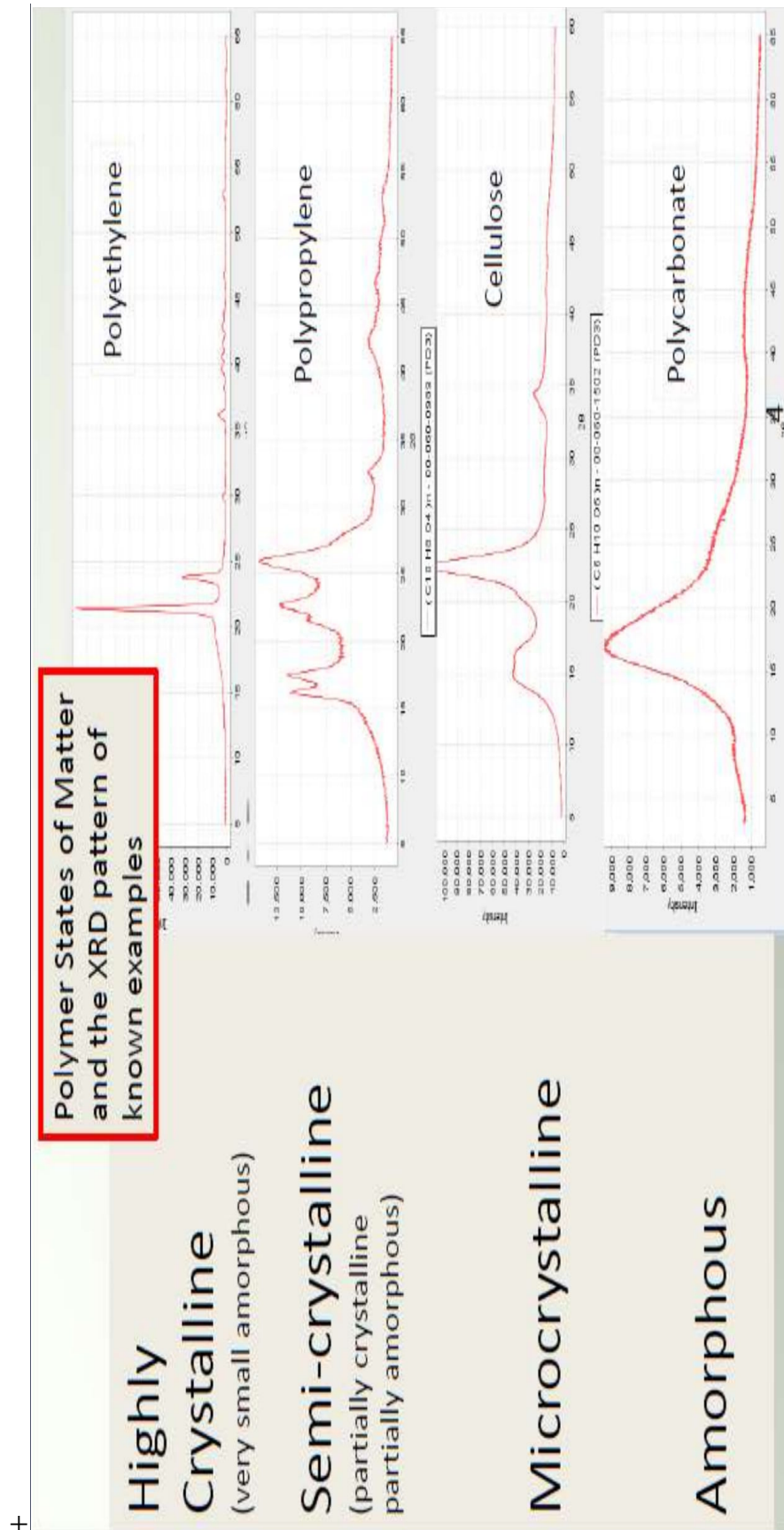
$$n\lambda = 2d \sin \Theta, \quad (2.24)$$

gdje je  $n$  red refleksije X zraka. XRD difrakcijska analiza može se koristiti i za polukristaliniče ili kristalinične polimere. U tom slučaju promjene u difrakcijskim spektrima X zraka po ozračivanju su, pretpostavlja se, zbog uništenja i uneređenja originalnih lamelarnih (kristalnih) polimerskih struktura. Povremeno uočeni pomaci u vrhovima X zraka mogu upućivati na nered u kristalnoj strukturi zbog povećanog naprezanja, uzrokovanog razlikama u gustoći prvotnih i ozračenih zona. Širina refleksijskih vrhova X zraka daje informaciju o veličini kristala koje se proučava.

Prema Debyeu i Scherreru, puna širina na pola visine vrha  $FWHM_D$  je korelirana s prosječnom veličinom kristala  $\langle L \rangle$ , valnom duljinom X zraka  $\lambda$  i kutem raspršenja  $\Theta$  prema:

$$FWHM_D = \frac{0.9\lambda}{\langle L \rangle \cos(\Theta)}. \quad (2.25)$$

Treba imati na umu da  $FWHM_D$  označava pola širine ispravljeno s instrumentalnom širinom  $FWHM_{instr}$  :  $FWHM_D = (FWHM_{meas}^2 - FWHM_{instr}^2)^{1/2}$ . Ovakva razmatranja su od interesa, npr., kada se proučava promjene u kristaliničnosti ozračenog polimera. Na slici 2.14 vidimo tipične XRD spektre.



Slika 2.14: Tipični XRD spektri nekih važnijih polimera u ovisnosti o stupnju kristaliničnosti. Intenzitet je dan u ovisnosti o kutu  $2\theta$  (od 0 do  $60^\circ$ , po  $5^\circ$ ). Odozgora prema dolje imamo polietilen, polipropilen, celuloza i polikarbonat. Vidimo da se smanjenjem kristaliničnosti karakteristični vrhovi šire.

### 2.5.8 Raspršenje neutrona pod malim i X zraka pod malim/velikim kutem (SANS i SAXS/WAXS)

Kod eksperimenta koji uključuje raspršenje, mjeri se intenzitet  $I(q)$  raspršene radijacije, dane s amplitudom  $A(q)$  raspršenog vala i pripadnim kompleksnim konjugatom  $A^*(q)$ :

$$I(q) = A(q)A^*(q). \quad (2.26)$$

Za male kuteve, samo promjene u lokalnoj gustoći centara raspršenja unutar malog volumena ulaze u  $A(q)$ , neovisno o predznaku naboja (Babinetov princip optike). Uključivanjem svih centara raspršenja u (2.23), dobiva se članove koji opisuju samokorelacijsku funkciju i korelacijsku funkciju parova  $Q(r)$ . Ova posljednja korelacijska funkcija posebno je značajna kod pravilnih lokalnih raspodjela centara raspršenja (npr. klasteri ili tragovi), te vrijedi:

$$Q(r) \propto N_{centri\ raspršenja} F_{centri} / F_{ukupno}, \quad (2.27)$$

gdje su  $F_i$  površine poprečnih presjeka, a  $N_i$  gustoće.

Diferencijalni udarni presjek  $d\sigma/d\Omega$ , odnosno udio čestica (neutrona ili fotona) raspršenih u  $d\Omega$ , može se razdvojiti u faktor raspršenja  $f$  i tzv. strukturni faktor  $S(Q)$  koji opisuje uzorak. Za raspršenje fotona na vezanim elektronima,  $f$  je frekventno ovisan  $f=f(\omega_0)$ . Za male  $\omega_0$  (svjetlo) uočava se Rayleighovo raspršenje, za srednje  $\omega_0$  uočava se rezonantno raspršenje, a za visoke  $\omega_0$  (X zrake) imamo Thompsonovo raspršenje.

### 2.5.9 Optička i UV spektroskopija

Ova spektroskopska tehnika ispituje elektronska stanja molekule ili atomskog klastera, dok Raman i IR spektroskopija prate vibracijska gibanja molekula. Promjene u elektronskim vezama utječu na elektronske apsorpcijske i fluorescentne spektre. S

druge strane, UV-vidljiva spektroskopija ima ograničenu upotrebu u određivanju vrsta i koncentracija u više komponentnim sustavima. Dok je tipični omjer spektarske širine u odnosu na ukupni frekventni spektar  $\sim 1:400$  za IR, on je  $\sim 1:10$  u UV-vidljivom području. Shema za optičku i UV spektroskopiju vrlo je slična shemi za infracrvenu spektroskopiju jedino se kao izvor koristi volframova ili deuterijska lampa, respektivno, te je monokromator i detektor prilagođen drukčijem području rada.

Za svjetlost koja upada okomito na površinu transparentnog polimer debljine  $d$  s valnom duljinom  $\lambda$ , koeficijent transmisije  $T$  i koeficijent refleksije  $R$  dani su s:

$$T = [(1 - R)^2 \exp(-4\pi d/\lambda)] / [1 - R^2 \exp(-8\pi d/\lambda)], \quad (2.28)$$

$$R = [(1 - n)^2 + k^2] / [(1 + n)^2 + k^2]. \quad (2.29)$$

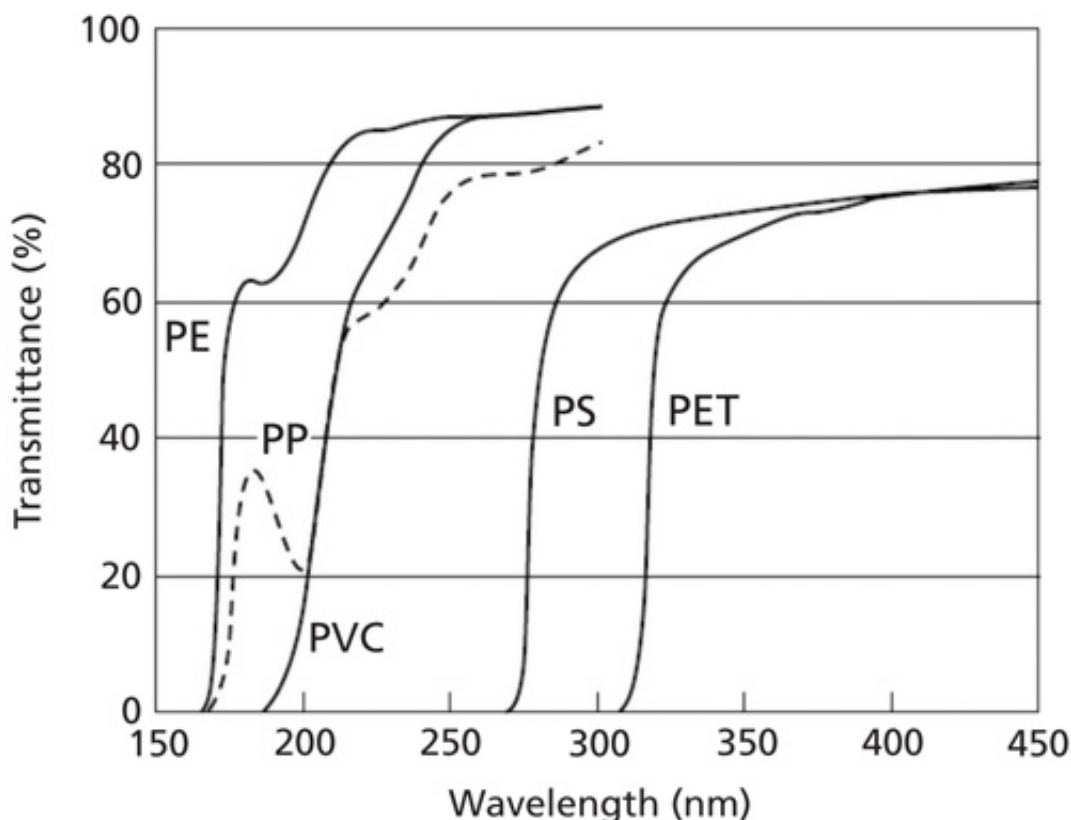
Ovdje je  $n$  indeks refrakcije, a  $k$  apsorpcijska konstanta.  $n$  i  $k$  mogu se dobiti preko gornjih relacija za  $T$  i  $R$ , a u svezi su s prijelaznim energijama između vrpca. Iz apsorpcijske konstante po jedinici duljine može se izračunati optička apsorbancija  $\alpha$  (imaginarni dio  $\varepsilon_2(\lambda)$  od kompleksnog refrakcijskog indeksa):

$$\alpha = 4\pi k / \lambda. \quad (2.30)$$

Na slici 2.15 dani su primjeri nekih tipičnijih UV spektara.

#### 2.5.10 Proučavanje vodljivosti (konduktometrija)

Mnogi neozračeni polimeri su izolatori u čistim stanjima (eng. pure state), bez ili sa malo nesparenih spinova. Po ozračivanju, uvode se elektronski defekti, postaju vodljivi kako se obogaćuje ili osiromašuje skup elektrona, što znači da se Fermijevi nivoi pomiču iz pripadnih vrpčanih procjepa u vodljive vrpce. Različiti vodljivi mehanizmi u polimeru mogu se razlikovati uočavanjem naponskih i temperaturnih osobitosti. Npr. u slučaju ionske vodljivosti, struja se općenito smanjuje s vremenom kako se ioni ne mogu ubaciti ili izvući iz izolatora dovoljno brzo. To ima za posljedicu



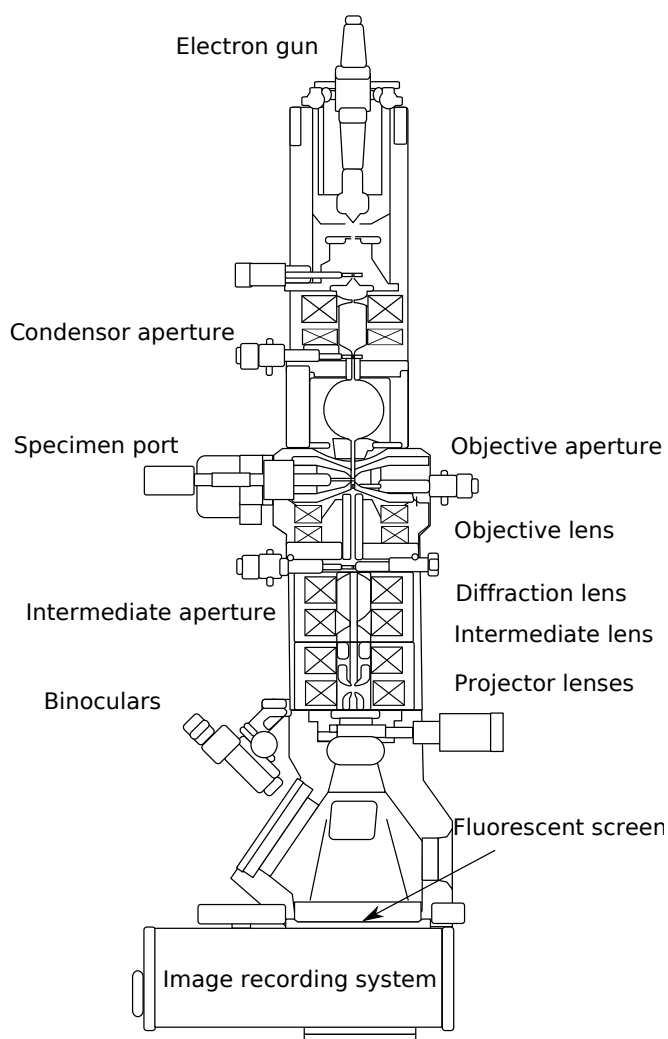
Slika 2.15: Tipični UV transmisijski spektri nekih važnijih polimera. Transmisija zračenja je dana u ovisnosti o valnoj duljini u nm. Slijeva na desno imamo polietilen, polipropilen, polivinil klorid, polistiren i polietilen tereftalat. [8]

moгуćnost gomilanja unutarnjih prostornih naboja s pripadnim velikim unutarnjim poljima. Od specijalne važnosti za ozračene polimere je skočna (eng. hopping) vodljivost. Postoji nekoliko razvijenih modela koji opisuju taj proces (skakanje stalnim ili promijenjivim dosegom).

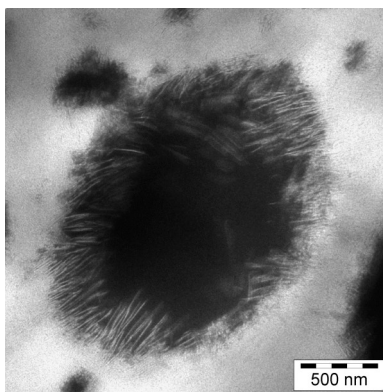
### 2.5.11 Transmisijaska elektronska mikroskopija

Transmisijaska elektronska mikroskopija (TEM, eng. transmission electron microscopy) zamjenjuje vidljivu svjetlost kao observacijski medij s elektronima. Time se postiže znatno bolja razolucija slike reda sve do 0.1 nm čime se mogu razlučiti čak i individualni atomi. Uzorci moraju biti dovoljno tanki (100 nm do 1  $\mu\text{m}$ ) kako bi se omogućilo elektronima (tipično 100 keV do nešto MeV energije) da prođu kroz njih. S druge strane, uzorci moraju biti dovoljno stabilni kako bi podnijeli udar energetskih elektrona dovoljno dugo kako bi se moglo izvršiti mjerenje. To često

predstavlja velik problem za polimere i nije ih uvijek moguće izbjeći, npr. naparavanjem sloja metala, impregnacijom s teškim elementima (npr. osmijeve soli) u cilju povećanja kontrasta slike. Posljedica toga je relativno rijetko korištenje TEM-a u kod proučavanja ozračenih polimera. Na slici 2.16 dana je shema TEM mikroskopa. Na slici 2.16 vidimo sliku polimera dobivenu TEM metodom.



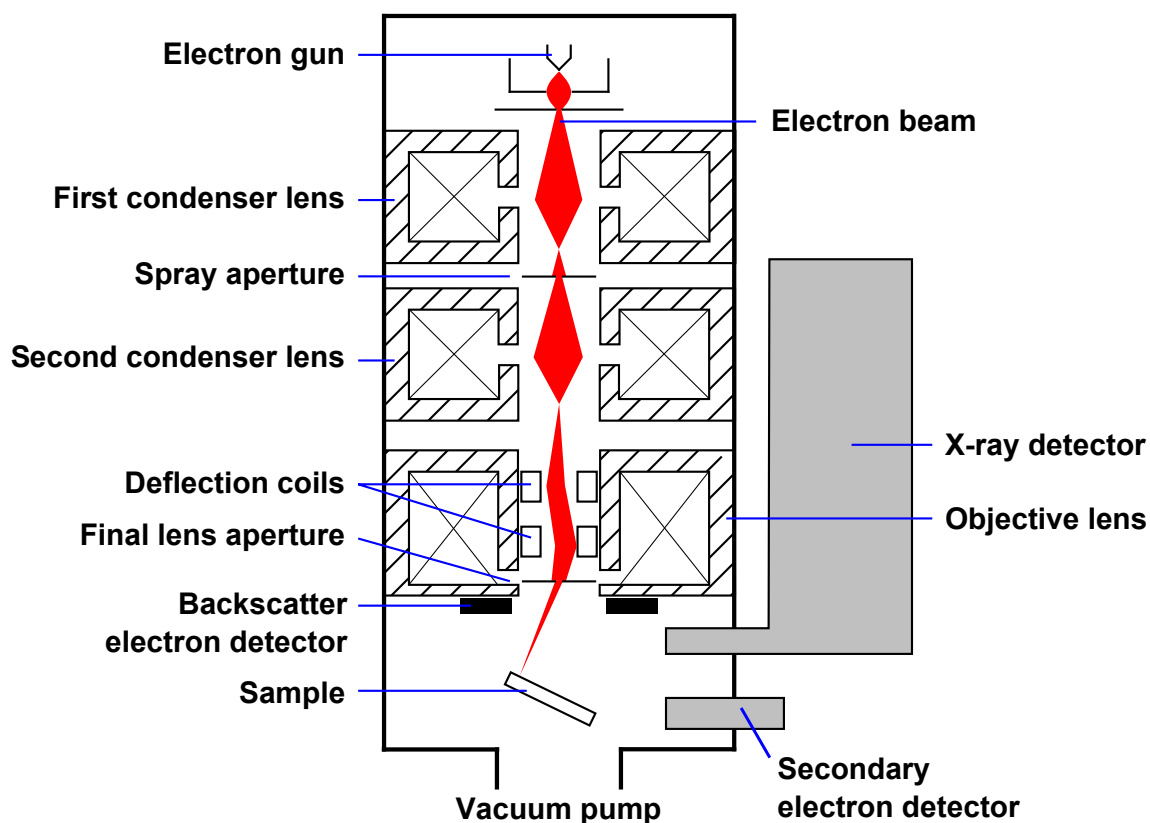
Slika 2.16: Shema TEM mikroskopa. Od gore prema dolje imamo: elektronski top, otvor kondenzera, otvor objektiva, ulaz za uzorak, leće objektiva, difrakcijske leće, srednji otvor, srednje leće, leće projektora, binokular, florescentni zastor, sustav za snimanje slike. [9]



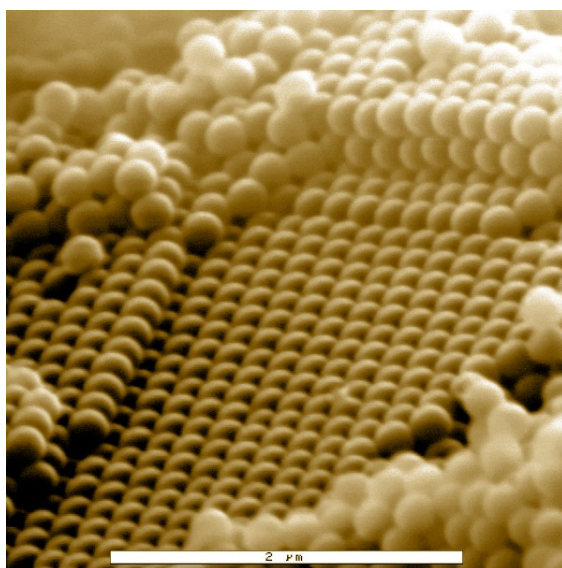
Slika 2.17: TEM slika prikazuje RuO<sub>4</sub> obojenu morfologiju djelomično izmješanog izotaktičkog polipropilena (matrix) i nekristalnog polietilen kopolimera. Unutar polietilenskih faza vidljive su pojedinačne i-PP lamele. U donjem desnom kutu slike je dana skala. [10]

### 2.5.12 Skenirajuća elektronska mikroskopija

Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM, eng. scanning electron microscopy) izbjegava problem tankih uzoraka, za razliku od transmisijske mikroskopije, korištenjem elektrona raspršenih od uzoraka unazad. Ovaj pristup definira rezoluciju slike (tipično 10 nm) raspršenjem elektrona unutar uzorka, koja se povećava povećanjem energije elektrona. Velika energija elektrona omogućava dobivanje slika i od područja ispod površine, no pri smanjenoj rezoluciji. Umjesto korištenja unazad raspršenih elektrona, mogu se promatrati i sekundarni elektroni emitirani s uzorka po udaru elektrona. Dok se kod TEM-a slike dobivaju elekto-optičkim putem, kod SEM-a se dobivaju sekvencijalnom analizom točku po točku nakon što elektronska zraka pro-skenira površinu uzorka. Jako izolirajući polimeri se mogu ovom metodom naposlijetku toliko nabiti pod udarom elektronske zrake da je svako daljnje oslikavanje nemoguće. U tom slučaju biti će najvjerojatnije potrebno deponirati sloj metala. Na slici 2.18 vidimo shemu tipičnog SEM mikroskopa.



Slika 2.18: SEM analizirajući mikroskopa. Odozgora prema dolje imamo elektronski top, elektronski snop, prvi kondenzor, otvor za prskanje, drugi kondenzor, detektor X zraka, skretne zavojnice, leće objektivna, zadnji otvor leće, detektor unazad raspršenih elektrona, uzorak, drugi detektor elektrona te vakuumska pumpa. [11]

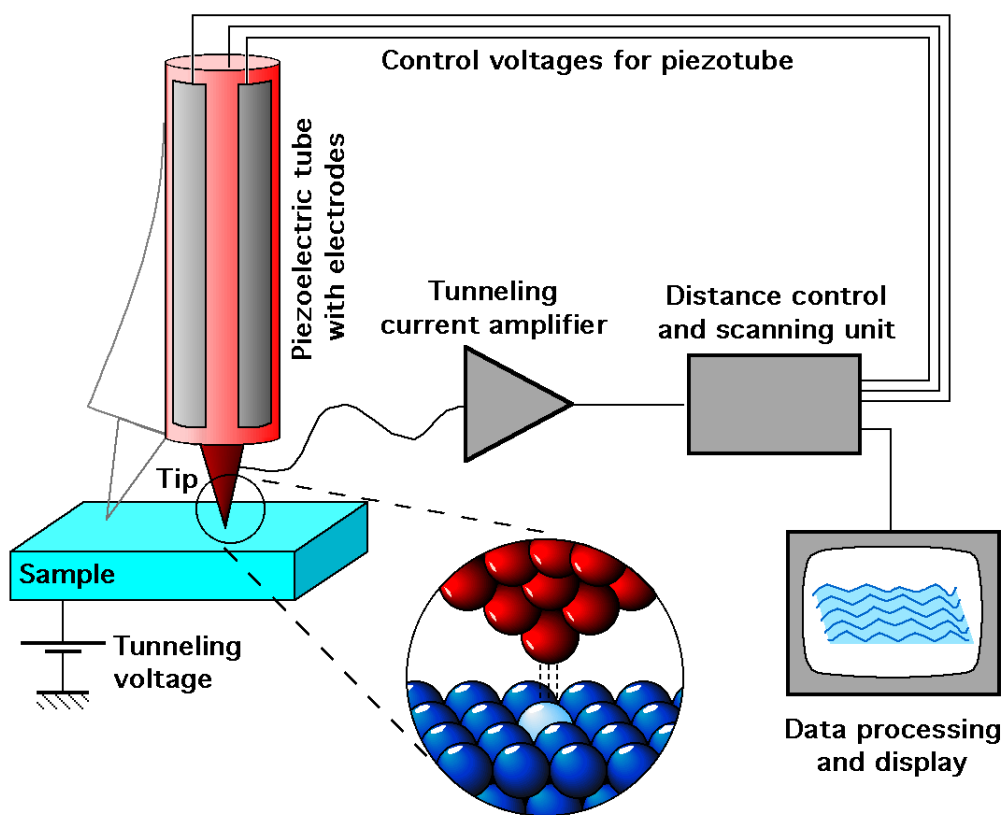


Slika 2.19: Komad kristaliziranog polistirenskog lateksa promatranog SEM metodom. Vidimo takozvane lateks perle („latex beads”) posložene u kristalnu strukturu. U donjem dijelu slike je dana skala. [10]

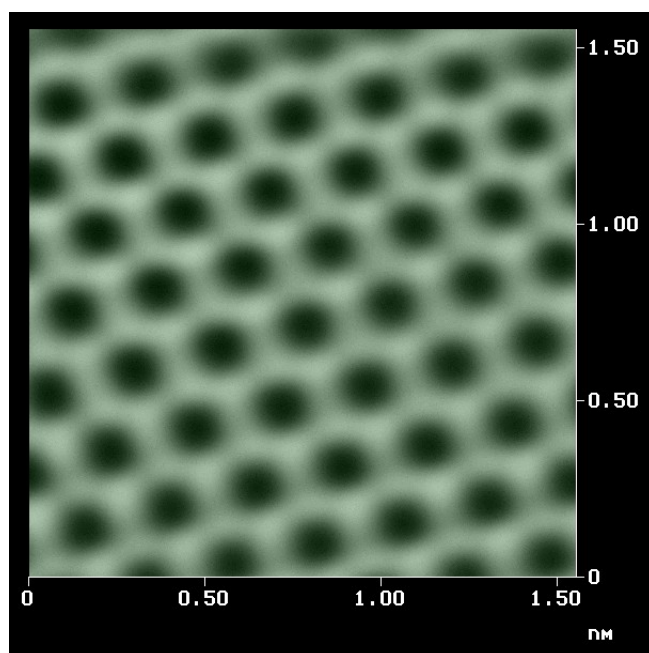


### 2.5.13 Skenirajuća tunelirajuća mikroskopija (STM)

Skenirajuća tunelirajuća mikroskopija (STM, eng. scanning tunneling microscopy) koristi naoštreni vodljivi vrh s razlikom napona između vrha i vodljive površine. Na udaljenostima od oko 1 nm od uzorka elektroni počnu tunelirati između površine i vrha. Rezultantna tunelirajuća struja mijenja se s razmakom vrh od vrha, te je to signal koji stvara STM sliku. STM može operirati u modovima stalne visine i stalne struje. STM je veoma osjetljiv na elektronsku strukturu uzoraka. U pravilu se koristi za vodljive površine, a to uključuje i polimere koji se ponašaju kao poluvodiči (npr. poluvodljivi  $\pi$  konjugirani polimeri). Metoda nije korištena unutar opsega ovog rada no navodi se zbog svoje važnosti. Primjer postava za mjerenje dan je na slici 2.20, a slika polimera na slici 2.21.



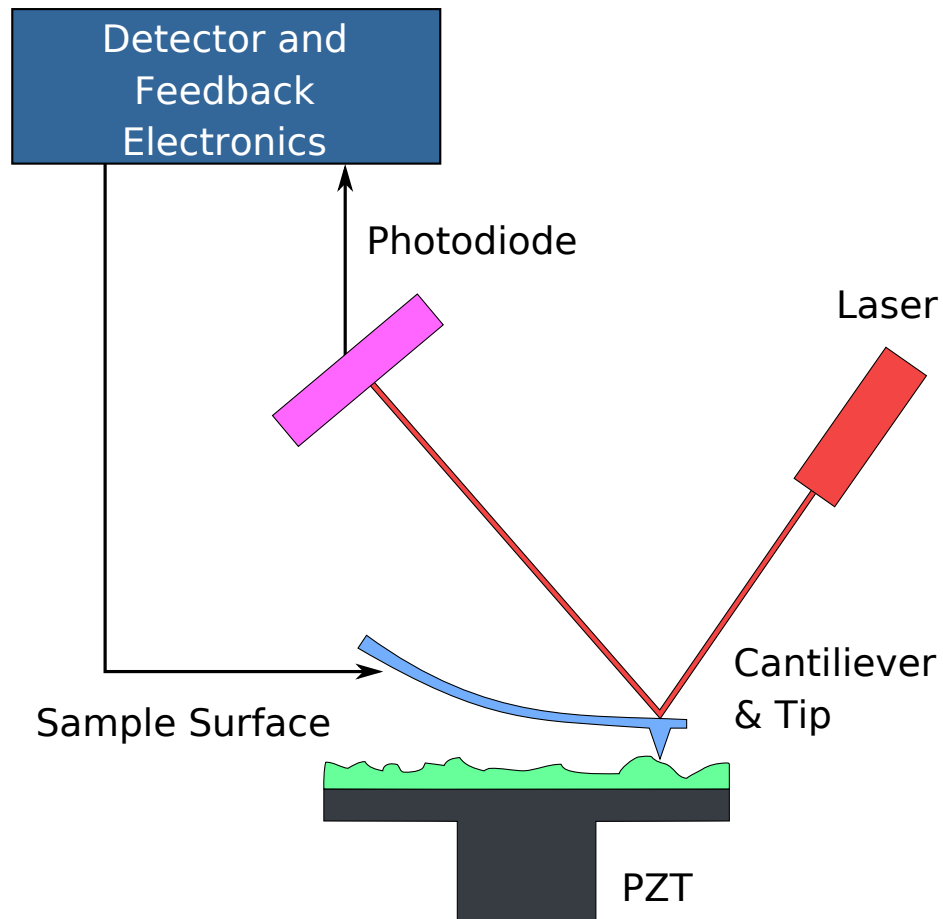
Slika 2.20: STM postav za mjerenje. Glavne komponente STM-a uključuju skenirajući vrh, piezoelektrično kontrolirana visinska i x,y lokacija, gruba kontrola udaljenosti vrha od uzorka, izolacija vibracija i računalo. [12]



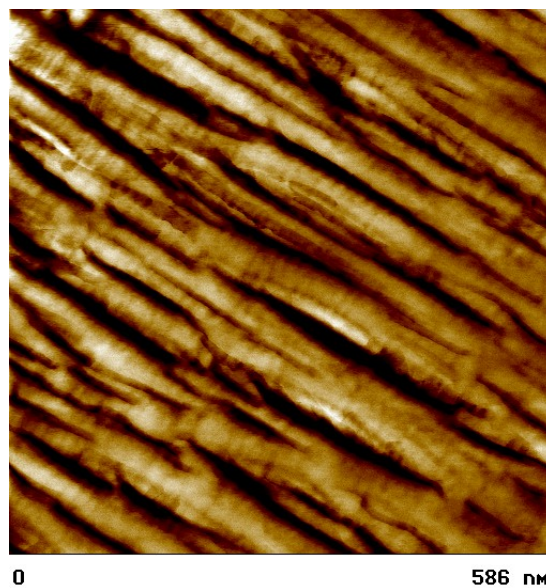
Slika 2.21: STM slika grafita. Vidi se atomska struktura. Uz rubove slike je dana skala. [10]

#### 2.5.14 Atomska mikroskopija sila (AFM, a koristi i naziv SFM, eng. scanning force microscopy)

Atomska mikroskopija sila (AFM, eng. atomic force microscopy) ispituje površinu uzorka s oštrim vrhom smještenim na slobodnom kraju nosača. Sile između vrha i površine uzorka uzrokuju da se nosač savija ili otklanja. To se mjeri dok je vrh skeniran iznad površine uzorka ili je uzorak skeniran ispod vrha. Iz mape odmaka nosača rekonstruira se površinska topografija. Mogu se ispitivati i izolatori i vodiči. Primjer AFM postava za mjerenje dan je na slici 2.22, a slika polimera na slici 2.23.



Slika 2.22: AFM postav za mjerenje. Nosač se odmiče od površine kako prelazi preko nje pa se pomaci lasera mogu bilježiti preko fotodiode. [13]



Slika 2.23: AFM slika polipropilena. Vide se lamele unutar strukture. U donjem dijelu slike je dana skala. [10]

## 2.6 Analitički model termalnog vala

Kod ovog modela se razmatra samo atomski sustav. Pretpostavljamo da radijalna distribucija temperature u tragu ima Gaussovu raspodjelu. Cilindrična geometrija ionskog traga (termalnog vala) se reducira na 2D problem:

$$\Delta T(r, t) = \frac{Q}{\pi a^2(t)} e^{-\frac{r^2}{a^2(t)}}, \quad (2.31)$$

gdje je  $\Delta T$  - porast temperature na udaljenosti  $r$  od putanje projektila,  $a(t)$  - vremenska evolucija (proporcionalno FWHM termalnog vala). Početni uvjet ( $t=0$ ) je trenunak kada imamo maksimalnu temperaturu u ishodištu ( $r=0$ ) prilikom prijenosa energije s elektrona na atome. Ne razmatra se elektronsko pobuđenje, ono se zbiva prije početnog trenutka modela, razmatra se samo relaksacija termalnog vala. Proces prijenosa energije odvija se na pikosekundnoj skali što je puno kraće od vremena relaksacije vala pa, u ovom slučaju, ne igra ulogu. Karakteristična inicijalna širina termalnog vala u kristaliničnim izolatorima iznosi  $a(t=0)=a_0= 4.5$  nm neovisno o energiji projektila u rasponu  $0.02-20$  MeV/u (nekad i veći raspon). Primjenjivost ovog parametra za širok spektar materijala upućuje nas da termalna vodljivost ne doprinosi u početnoj fazi nastanka traga odnosno prijenos energije na atomski sustav prethodi širenju termalnog vala. Prema zakonu očuvanja energije imamo:

$$gS_e = \rho cQ + \rho \pi R^2 L \simeq \rho cQ, \quad (2.32)$$

gdje je  $Q$  - amplituda termalnog vala,  $g$  - dio deponirane energije (izgubljene kinetičke energije) od brzog teškog iona koji prijeđe na atomski sustav te rezultira njegovim grijanjem,  $c$  - specifični toplinski kapacitet materijala (prema Dulong-Petit ili Kopp-Neumann),  $\rho$  - gustoća materijala.

Latentna toplina  $L$  za rastaljivanje cilindra radijusa  $R$  se ne uzima u obzir jer prolaskom SHI materijal je jako ioniziran, nema više veza među atomima na koje bi trebalo trositi energiju da se razruše. Dakle, ne zanemaruje se (kao neka aproksimacija), nego se eksperimentalno pokazalo da ne ulazi u jdbu. na taj način. Brzinu projektila

uzimamo u obzir variranjem faktora  $g$ . Za male brzine ( $E \leq 2 \text{ MeV}/u$ ) iznosi 0.4, za velike brzine ( $E \geq 8 \text{ MeV}/u$ ) 0.17 dok se za srednje brzine ( $2 \text{ MeV}/u \leq E \leq 8 \text{ MeV}/u$ ) kontuirano mijenja između datih rubnih vrijednosti. Iz toga zaključujemo da je mnogo teže dobiti trag na velikim brzinama kako će prag biti 2.35 (0.4/0.17) puta veći nego kod malih. Također, imat ćemo isti parametar  $a_0$  neovisno o vrsti projektila, samo će zaustavne moći biti različite.

Radius ionskog traga se određuje najvećim radiusom rastaljene tvari kako amorfna struktura nastaje brzim hlađenjem taljevine, a disipacija topline širenjem vala smanjuje temperaturu u središtu traga. Promatranjem evolucije termalnog vala dolazimo do dva rješenja:

$$R^2 = a_0^2 \ln \frac{S_e}{S_{et}}, \quad 1 \leq \frac{S_e}{S_{et}} \leq e, \quad (2.33)$$

$$R^2 = \frac{a_0^2}{e} \frac{S_e}{S_{et}}, \quad \frac{S_e}{S_{et}} \geq e, \quad (2.34)$$

$$S_{et} = \frac{\rho c \pi a_0^2 \Delta T_m}{g}, \quad , \quad (2.35)$$

gdje je  $e$  - Eulerov broj,  $S_{et}$  - prag za formiranje ionskog traga izražen u zaustavnoj moći. Iz izvoda prethodnih relacija može se vidjeti da je radius za male vrijednosti  $S_e$  najveći u  $t=0$  (2.33) dok se područje taline širi tijekom hlađenja za velike vrijednosti  $S_e$  (2.34). Zadnju relaciju dobivamo iz (2.31) i (2.32) uvrštavanjem  $r=0$  i  $t=0$  i  $\Delta T_m$  za minimalni porast temperature za ostvarivanje taljenja materijala. Ukupno gledano, pretpostavkom da su fenomenološki parametri  $a_0$  i  $g$  poznati i konstantni i poznavajući osnovne osobine materijala (gustoća, specifični toplinski kapacitet, temperatura tališta) imamo dovoljnu sliku da bi pouzdano doznali dimenziju tragova. Jednostavnost ovog modela svakako je njegova velika prednost.

### 2.6.1 Izvod modela termalnog vala

Pretpostavka modela je termalni val Gausijanskog oblika (2.31):

$$\Delta T(r, t) = \frac{Q}{\pi a_t^2(t)} e^{-\frac{r^2}{a_t^2(t)}}, \quad (2.36)$$

, a ukupna energija termalnog vala prikazuje se kroz  $Q$  faktor određen iz dijela (g) deponirane kinetičke energije ( $S_e$ ) brzog teškog iona (2.32). Koristeći identitet

$\int_0^{\infty} e^{-r^2/a^2} r dr = a^2/2$  dobiva se:

$$gS_e = \rho c \int_0^{\infty} \Delta T \cdot 2r\pi dr = \rho c \frac{Q}{\pi a^2} \int_0^{\infty} e^{-\frac{r^2}{a^2}} \cdot 2r\pi dr = \rho c Q. \quad (2.37)$$

Kako se najviša temperatura postiže u  $r=0$  i  $t=0$ , prag za stvaranje traga (2.35) dobije se iz gornje dvije jednadžbe zahtjevom da početni porast temperature u središtu traga dosegne temperaturu  $\Delta T_m$ . Latentna toplina se ne uzima u obzir, kako je objašnjeno u prethodnom odlomku. Vremensku ovisnost dodajemo u indeks parametra  $a$ :

$$S_{et} = \frac{\rho c \pi a_0^2 \Delta T_m}{g}. \quad (2.38)$$

Da bi se odredio radijus ionskog traga potrebno je poznavati najveći radijus rastaljene tvari za trajanja termalnog vala. Vremenska evolucija termalnog vala sadržana je u parametru  $a_t$  koji je određen termalnom vodljivošću materijala. Kako za odrediti radijus ionskog traga nije potrebno poznavati trajanje termalnog vala, dovoljno je da imamo implicitno sadržanu informaciju o vremenu u parametru  $a_t$ .

Promotrimo termalni val u dva različita trenutka,  $t_1 > t_0 = 0$  te na njemu dvije izotermne točke:

$$\Delta T_0 = \frac{Q}{\pi a_0^2} e^{-\frac{r_0^2}{a_0^2}} = \Delta T_1 = \Delta T_1 = \frac{Q}{\pi a_1^2} e^{-\frac{r_1^2}{a_1^2(t)}}, \quad (2.39)$$

$$r_1 = \sqrt{\left(\frac{r_0^2}{a_0^2} + 2 \ln \frac{a_0}{a_1}\right)}. \quad (2.40)$$

Najveću vrijednost  $r_1$  do koje se širi porast temperature  $\Delta T_1$  izračuna se deriviranjem (2.37) po  $a_1$  i izjednačavanjem s 0:

$$a_1^{max} = a_0 e^{\frac{r_0^2}{2a_0^2} - \frac{1}{2}}. \quad (2.41)$$

Uvrštavanjem prethodne relacije u (2.37) dobivamo maksimalni radijus do kojeg se širi promatrani porast temperature  $\Delta T_0$ :

$$r_1^{max} = a_1^{max} = a_0 e^{\frac{r_0^2}{2a_0^2} - \frac{1}{2}}. \quad (2.42)$$

Kako je prema pretpostavci modela  $t_1 \geq t_0$ , a time i  $a_1 \geq a_0$ , iz (2.41) slijedi da postoji granica na  $r_0 = a_0$ . Za  $r_0 \geq a_0$ , tj. tamo gdje je u  $t=0$  porast temperature (2.36) manji od  $\frac{Q}{\epsilon\pi a_0^2(0)}$ , prolaskom termalnog vala temperatura najprije raste a potom pada. Nasuprot tome, za  $r_0 < a_0$  najviša temperatura se postiže u početnom trenutku te se potom smanjuje. Uvodeći temeperaturu tališta kako kriterij za formiranje traga, vidi se, da ako se taljevina nalazi unutar područja  $R < a_0$  onda je i radijus traga definiran s  $R$  u  $t=0$  jer se prolaskom vremena radijus unutar kojeg je postignuta temperatura tališta smanjuje. S druge strane, ako se taljevina nalazi unutar područja  $R > a_0$  onda se prolaskom vremena širi do maksimalnog radijusa određenog s (2.42).

Potrebno je još uspostaviti vezu s jednadžbama za opis evolucije ionskog traga (2.33) i (2.34). Promatraju se dva granična slučaja, kada je rastaljeno područje određeno s  $R = a_0$  i  $t=0$ . Kombinirajući (2.36) i (2.37) može se pisati:

$$\Delta T_{taljenja}(0,0) = \frac{gS_{et}}{\rho c \pi a_0^2} = \Delta T_{taljenja}(R,0) = \frac{gS_e}{\rho c \pi a_0^2} e^{-\frac{R^2}{a_0^2}} \Big|_{R=a_0}, \quad (2.43)$$

iz čega slijedi da je granica dva režima određena:

$$\frac{S_e}{S_{et}} = e. \quad (2.44)$$

Kako (2.43) vrijedi općenito za bilo koju temperaturu u  $t=0$ , može se pisati za  $1 \leq$

$$\frac{S_e}{S_{et}} \leq e:$$

$$S_{et} = S_e e^{-\frac{R^2}{a_0^2}}. \quad (2.45)$$

Iz čega slijedi (2.33):

$$R^2 = a_0^2 \ln \frac{S_e}{S_{et}}, \quad 1 \leq \frac{S_e}{S_{et}} \leq e. \quad (2.46)$$

Za  $\frac{S_e}{S_{et}} > e$  dolazi dodatno do širenja rastaljenog područja do  $R'$  nakon  $t_0$  prema (2.42):

$$R'^2 = a_0^2 e^{\frac{R^2}{a_0^2} - 1} = a_0^2 e^{\ln \frac{S_e}{S_{et}} - 1} = \frac{a_0^2}{e} \frac{S_e}{S_{et}}, \quad \frac{S_e}{S_{et}} \geq e, \quad (2.47)$$

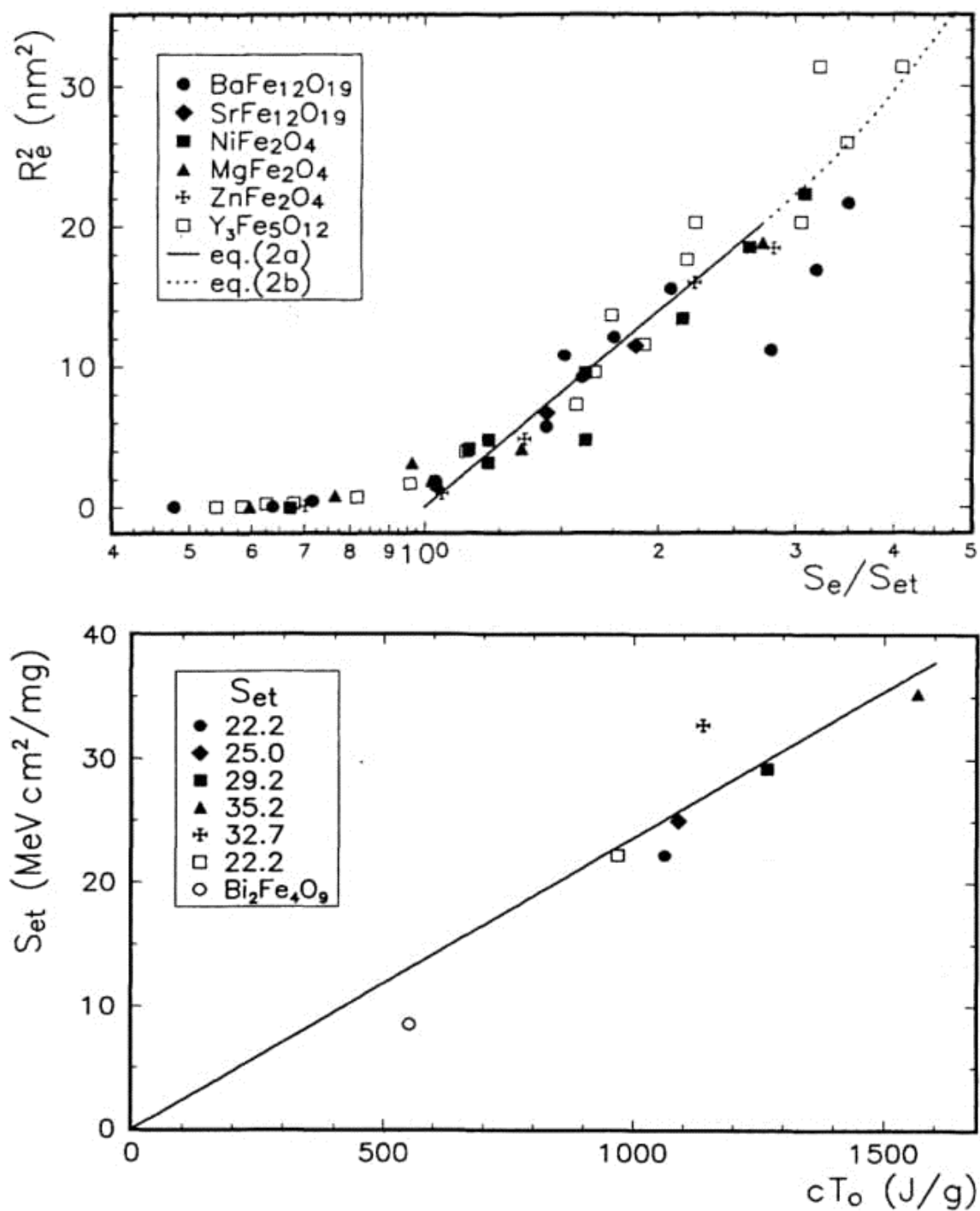
čime je dokazano (2.34).

## 2.6.2 Primjena ATSM na izolatore

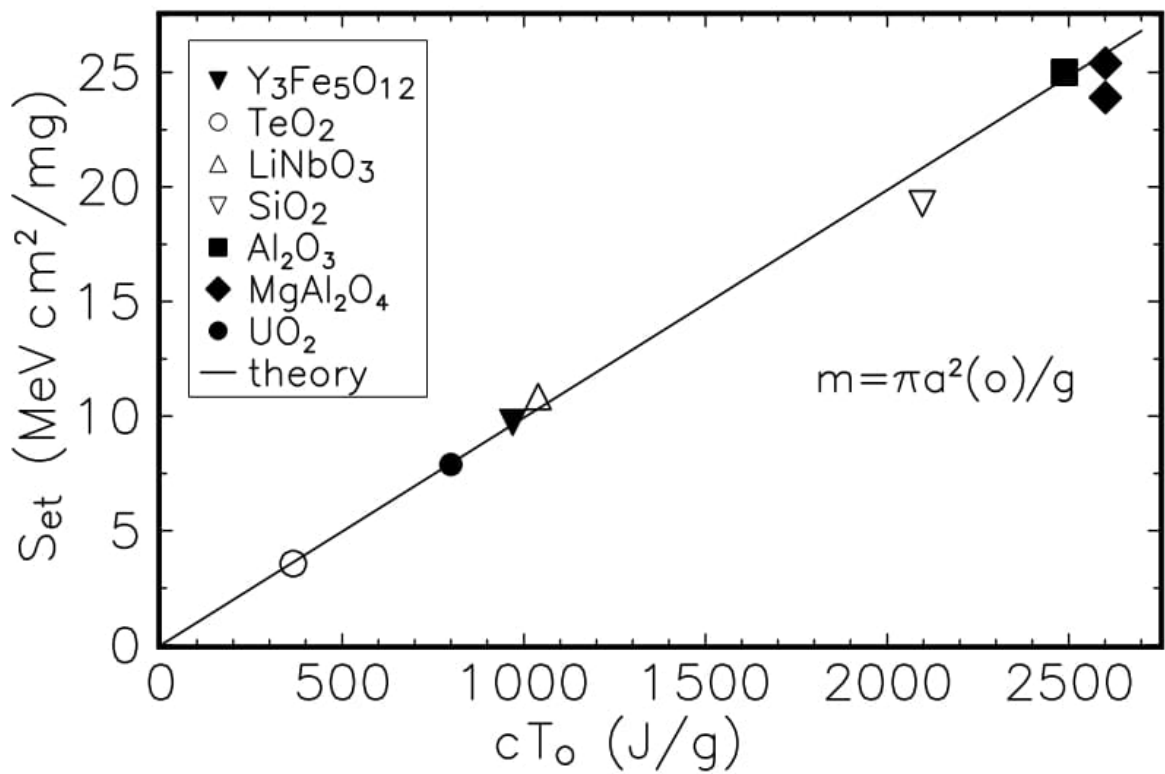
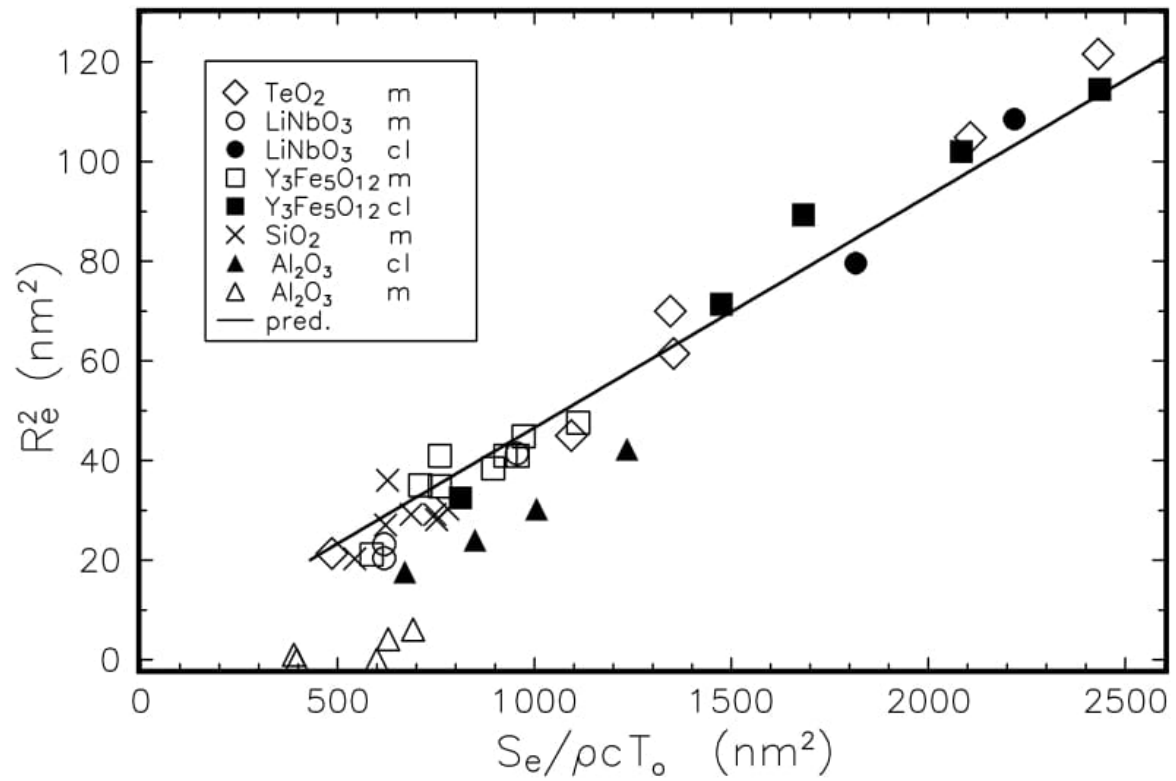
Brojni eksperimenti svjedoče da su iznad određene granične vrijednosti elektronske zaustavne moći  $S_{et}$  brzi teški ioni u mogućnosti amorfizirati kristalinične izolatore. Zbog velikog  $S_e$  elektroni oko ionske putanje su značajno pobuđeni. Kao rezultat elektron-fonon interakcije dio ove energije pobuđenja prenosi se na atome u blizini putanje. Numeričkim izračunima može se pokazati da takva energija može biti dostatna povisiti temperaturu kristalne rešetke i iznad tališta. Kod izolatora povećanje temperature  $\Delta T$  je ograničeno na mali cilindar duž putanje te traje reda  $10^{-12} - 10^{-11}$  s ovisno o radijusu cilindra i termalnoj difuzivnosti mete. Ovaj kratki vremenski interval je dostatan da uništi rešetku i može se formirati amorfno stanje kao rezultat naglog hlađenja. Pretpostavlja se da takav mehanizam nastupa za vrijeme nastajanja amorfnih tragova u izolatorima duž putanja brzih teških iona.

Eksperimenti pokazuju različito ponašanje izolatora na ione male i velike brzine. Za brze ione ( $E \geq 7.6 \text{ MeV/nukleonu}$ )  $g=0.17$ ,  $a(0)=4.5 \text{ nm}$  i to je uniformno za sve dosad proučavane izolatorske materijale. To znači da je početna raspodjela temperature kod termalnog vala karakterizirana istom širinom gausijana kod svih izolatora i da se kod različitih materijala najviša temperatura vala mijenja s  $(\rho c)^{-1}$  za dani  $S_e$ . Ovo uniformno ponašanje je vezano osnovnim svojstvima izolatorskog stanja tvari. Kod niskih brzina ( $E \leq 2.2 \text{ MeV/nukleonu}$ ) analiza je pokazala da efikasnost depozicije energije raste na  $g=0.35-0.4$  što vodi na znatno veće tragove nego kod brzih iona za isti  $S_e$ . Ova pojava nazivaju se „velocity efekt”. U nastavku se prikazuju dvije Szenesove analize gdje imamo jednu analizu samo za brze ione (Slika 2.24), a drugu za spore (Slika 2.25).





Slika 2.24: Analiza različitih izolatora za brze ione. Na gornjoj slici se vidi ovisnost velicine traga o elektronskoj zaustavnoj moći. Donja slika pokazuje kako  $S_{et}$  ovisi linearno o toplinskim parametrima materijala, umnošku specifičnog toplinskog kapaciteta, latentne topline taljenja i razlike temperature taljenja. Iz nagiba pravca m vidi se relativno dobro slaganje s pretpostavkama modela za brze ione. [14]

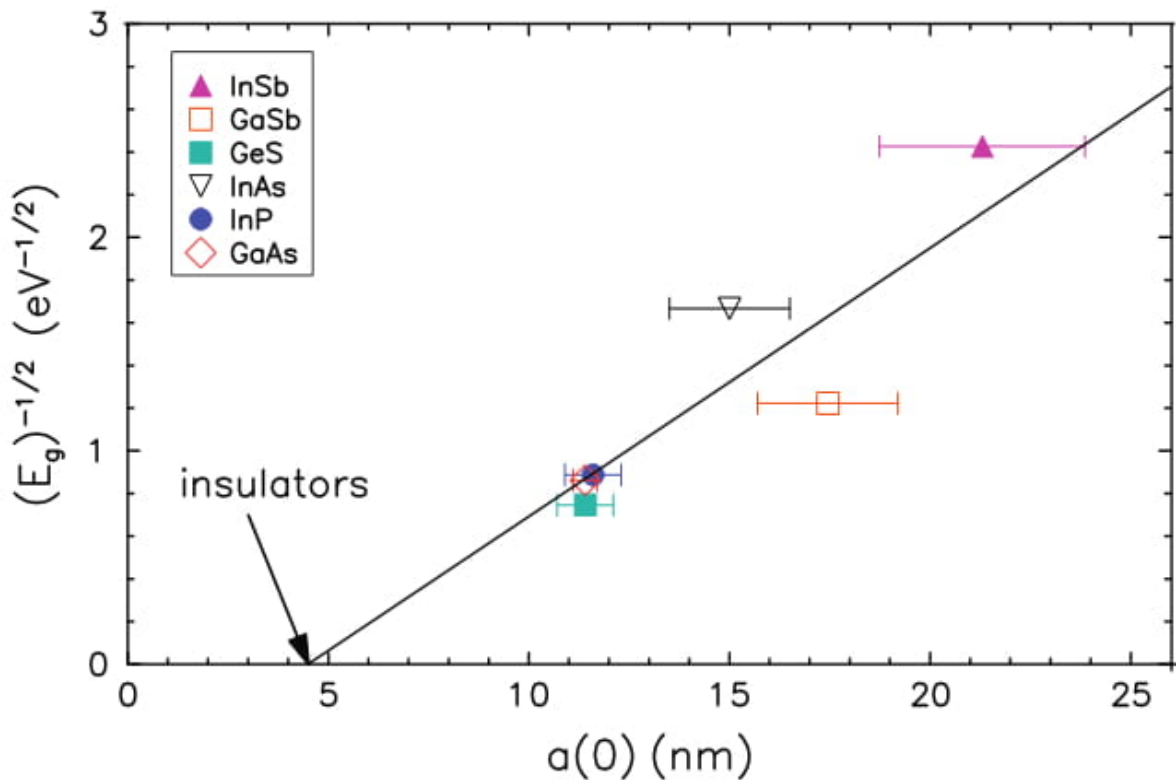


Slika 2.25: Analiza različitih izolatora za spore ione. Na gornjoj slici se vidi ovisnost velicine traga o elektronskoj zaustavnoj moći. Donja slika pokazuje kako  $S_{et}$  ovisi linearno o toplinskim parametrima materijala, umnošku specifičnog toplinskog kapaciteta, latentne topline taljenja i razlike temperature taljenja. Iz nagiba pravca vidi se dobro slaganje s pretpostavkama modela za spore ione. [15]

Osim korištenja već danih parametara  $g$  i  $a_0$  za brze i spore i uspoređivanjem s eksperimentalnim podacima možemo ih odrediti i eksperimentalno. Parametar  $a_0$  možemo dobiti linearizacijom logaritamskog režima u 2.31 i prilagodbom na odgovarajući dio podatka, dok se parametar  $g$  dobiva iz linearnog dijela podataka pomoću ovisnosti koja se izvodi uvrštavanjem 2.33 u 2.32. Proceduru treba sprovesti posebno za brze, a posebno za spore ione.

### 2.6.3 Primjena ATSM na poluvodiče

Sve do sad, „velocity efect” (VE) iz prethodnog odjeljka uočen je kod svih izolatora osim  $CaF_2$  gdje radijusi tragova nisu razdvojeni u skladu s brzinama projektila [73]. Dok postoji mnogo dostupnih podataka o izolatorima, znatno manje je objavljeno o poluvodičima. Nalazi se da je VE kod poluvodiča dosta malen, odnosno da su parametri prijenosa energije  $g \approx 0.18\text{--}0.22$  za spore te  $g \approx 0.15\text{--}0.17$  za brze teške ione, dok je parametar  $a_0 \approx 11\text{ nm}$  [16]. Parametar  $a_0$  ovisi o energiji procjepa između vrpca („bandgap”) poluvodiča i to vidimo za neke poluvodiče na slici 2.26 [16]. Za vrijednost parametra  $g \approx 0.17$  Szenes tvrdi da je posljedica čistog termalnog vala, a da bi za vrijednost  $g = 0.4$ , što je slučaj kod izolatora za spore ione, u igru ušla dodatno i tzv. Coulombova eksplozija (eng. Coulomb explosion) [74]. Inače, Coulombova eksplozija je mehanizam vezivanja elektronske energije pobuđenja iz jakih elektromagnetskih polja na atomsko gibanje. Coulombovo odbijanje čestica istog električnog nabojnog stanja može nadvladati veze koje drže krutinu kompaktnom. VE nije pronađen kod visokotemperaturnih poluvodiča [74]. Slično se ponašanje očekuje i kod metala [74].

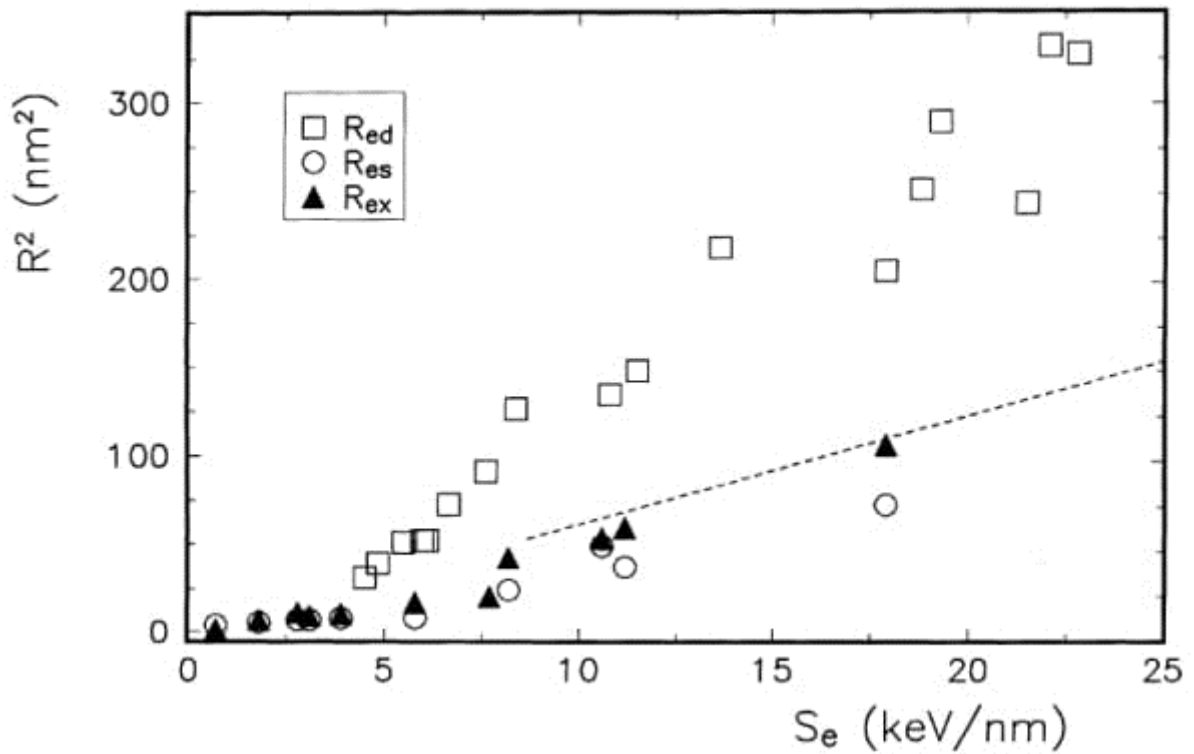


Slika 2.26: Veza parametra  $a_0$  o inverzu korijena energetskog procijepa materijala. Vidi se približno linearna ovisnost. Inicijalna vrijednost na x osi je 4.5 nm što je slučaj kod izolatora. [16]

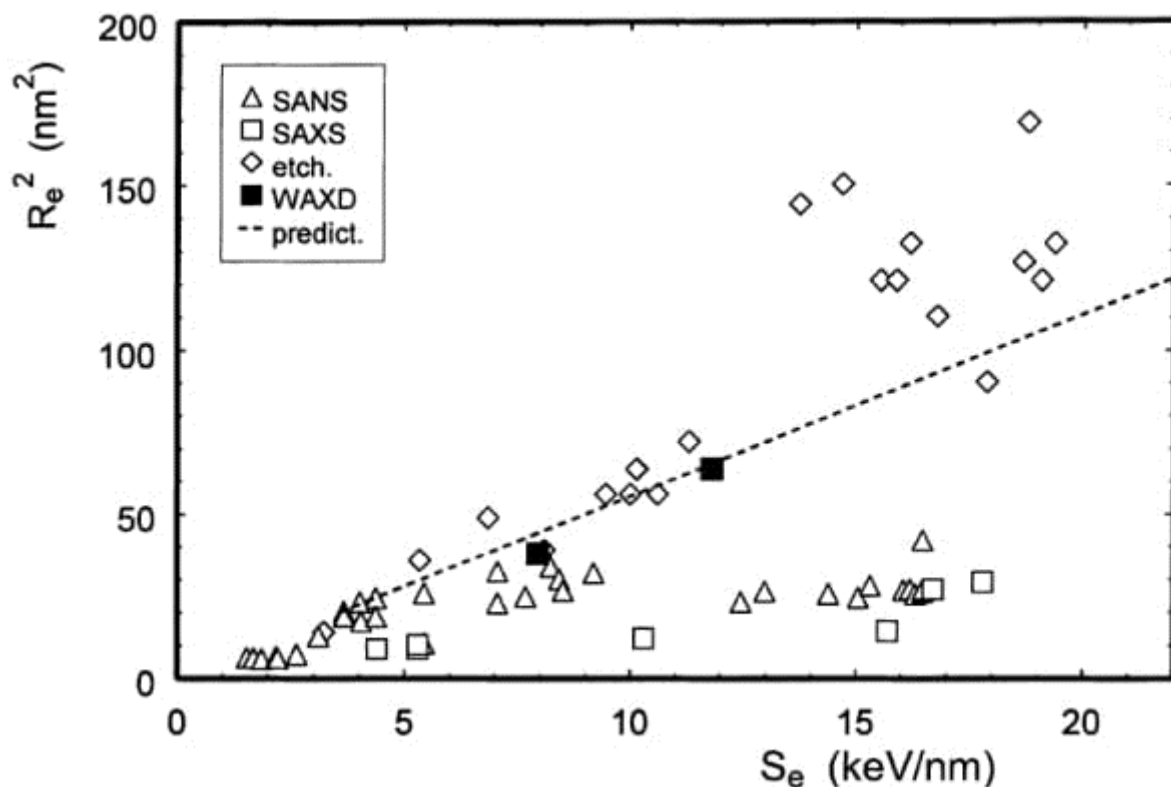
#### 2.6.4 Primjena ATSM na polimere

Polimeri su zasebna grupa izolatora te je kod njih uočena mogućnost pojave VE. Oni su vrlo osjetljivi na zračenje, te im je prag za formaciju defekata vrlo nisko. Eksperimenti su dosad pokazali da se polukristalinični polimeri amorfiziraju kada se ozrače prikladnim ionima. U ovom slučaju amorfizacija ne znači da atom nužno napusti mjesto rešetke. Kod polukristaliničnih polimera dugački molekulski lanci bivaju oštećeni, ali ne i potpuno uništeni udarom iona. Lokalna energijska depozicija aktivira gibanje molekulskih lanaca pa atomi mogu napustiti mjesto u kristalnoj rešetci, no susjedna mjesta u nizu lanca ostaju djelomično sačuvana. Neka od eksperimenata od Szenesa [17, 18] govore nam da bi model termalnog vala trebao vrijediti barem u nekim slučajevima. Kada vrijedi potrebno je uzeti vrijednost  $a_0 > 4.5 \text{ nm}$ . Povećana vrijednost tog parametra uzrokovana je smanjenjem električnog otpora tijekom ozračivanja. Dodatno, u tom slučaju valjanosti model ispravno predviđa tempe-

raturu ovisnost formacije tragova odnosno povećanje elektronske zaustavne moći  $S_{et}$  u polimeru kod smanjenja temperature ozračivanja [17, 18]. Na slikama 2.27 i 2.28 vidimo mjerenja obavljena na PVDF i PET [17, 18].



Slika 2.27: Tragovi u polimeru PVDF u ovisnosti o elektronskoj zaustavnoj moći. Primjenjene su razne tehnike:  $R_{ed}$  su mjerenja vodljivosti,  $R_{es}$  su raspršenja X zraka pod malim kutem (SAXS), a  $R_{ex}$  raspršenja X zraka pod velikim kutem (WAXS). Iscrtkana linija daje teorijsko predviđanje nagiba. [17]



Slika 2.28: Tragovi u polimeru PET u ovisnosti o elektronskoj zaustavnoj moći. Primjenjene su razne tehnike kao što je prikazano na legendi te je dana teorijska prilagodba. [18]

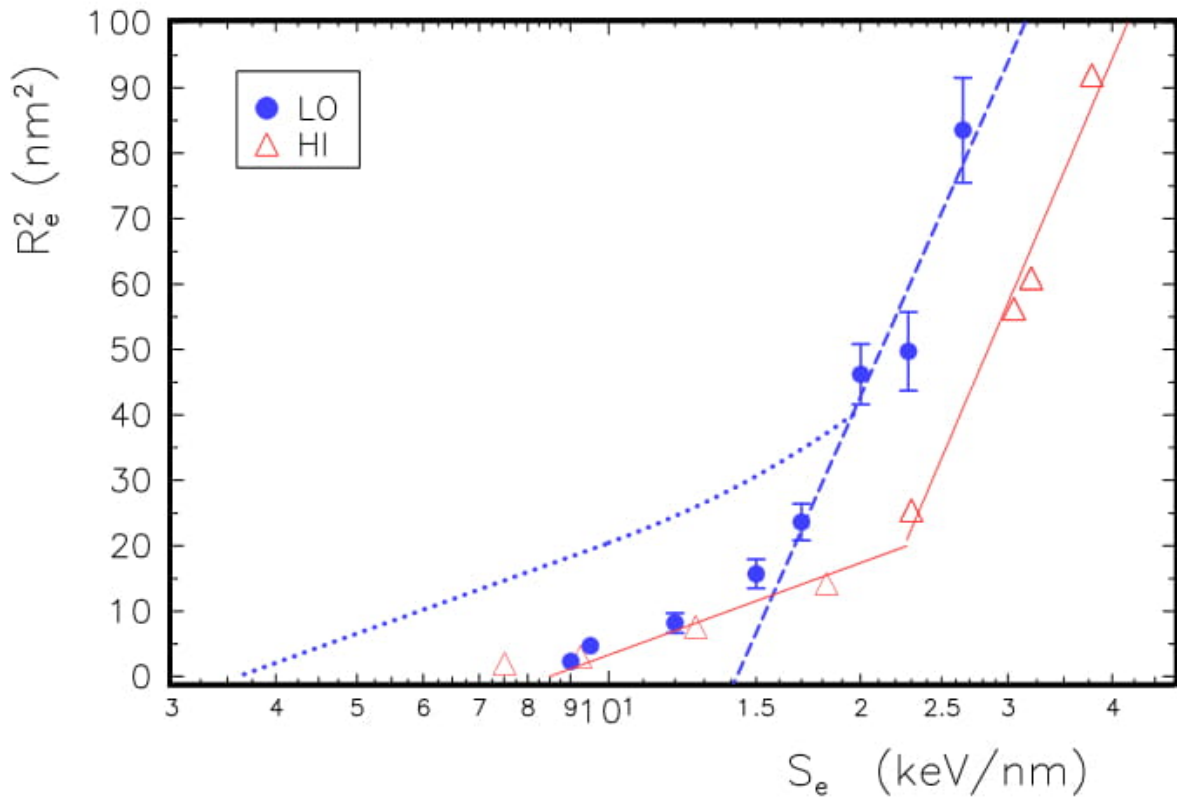
## 2.6.5 Otvorena pitanja i motivacija

Ozračivanje teškim ionima može inducirati tragove kod izolatora i poluvodiča. Formacija tragova ima posebne osobine kod poluvodiča s anizotropnim transportnim svojstvima. Kod jednog takvog poluvodiča, GeS, Szenes [19] je otkrio da se VE mijenja s  $S_e$  dok je specifična energija projektila  $E \approx konstantno$ . Ovaj efekt dotad nije bio pronađen niti kod jednog drugog materijala. Javio se za  $S_e < 20 \text{ keV/nm}$  gdje se VE smanjuje i nestaje, iako  $S_e > 20 \text{ keV/nm}$  pokazuje jasno definiran VE. Vidi slika 2.29. U takvom režimu iščeznuća VE-a dolazi do preklapanja radijusa tragova u ovisnosti o elektronskoj zaustavnoj moći za brze i spore ione. Iznad prethodno navedene granične vrijednosti imamo, sukladno modelu termalnog vala, jasno izdvojene linije brzih i sporih iona. Ova pojava se pripisuje kombinaciji poluvodljivih i izolatorskih svojstava materijala GeS. Objašnjenje ovakvog anomalnog VE dano je preko Coulom-

bovog mehanizma eksplozije. Ovime se naznačuje da VE nije obavezno prisutan kod ozračivanja kako se do sada mislilo.

Kod polimera je situacija također nerazriješena zbog vrlo malog broja mjerenja. Osim već navedenih članaka primjene modela analitičkog termalnog vala kod polimera od Szenesa postoji još jedan autor Sun [20–22] koji je primjenio analitički model termalnog vala na PI i PC. Autor je našao kvantitativnu sličnost svojih rezultata sa Szenesom za PC gdje je  $a^2(0) = 53 \text{ nm}^2$  te  $S_{et} = 2.35 \text{ keV/nm}$  [20, 22], a za PI kvalitativnu sličnost [21]. Postoji također naznaka za anomalni VE [19].

Dodatan izazov predstavlja procjena kako dimenzije mjerenih tragova ovise o tehnikama mjerenja. Iz dostupnih članaka [17, 18, 20, 23] može se zaključiti da najveće vrijednosti daju tehnike mjerenja vodljivosti te odmah do njih tehnike jetkanja. Potom slijede spektroskopske tehnike (FTIR, Raman), mikroskopske tehnike poput TEM mikroskopije, difrakcijske tehnike (XRD, WAXD) te naposljetku tehnike koje uključuju raspršenja (SANS, SAXS). Sva ova diskusija samo je ogledna i treba sprovesti još dosta ispitivanja kako bi se došlo do pouzdanih zaključaka.



Slika 2.29: Poluvodič GeS je proučavan TEM metodom. Dana je ovisnost tragova o elektronskoj zaustavnoj moći za brze i spore teške ione. U granici male zaustavne moći  $\approx 20 \text{ keV/nm}$  gubi se velocity efekt pa imamo slično ponašanje tragova za brze i spore ione. Dvije crvene linije predstavljaju trend analitičkog modela termalnog vala za brze i spore ione kao kod izolatora. Iscrtkana i točkasta linija predstavljaju prilagodbu modela s podacima  $g = 0.24$ ,  $a(0) = 11.4 \text{ nm}$  te  $g = 0.17/3$ ,  $a(0) = 4.5 \text{ nm}$ , respektivno. [19]



### 3 Rezultati i diskusija

Za analizu su korišteni dostupni podaci unutar baze podataka „Web of Science” [1] pri čemu se je proučilo utjecaj veličine tragova o elektronskoj zaustavnoj moći kod nekih od najčešćih i najdostupnijih polimera. Tako opsežan pothvat trebalo je nekako ograničiti. Uvjet kojim se je ograničilo istraživanje su članci unutar baze koji su osim naziva konkretnog polimera, kratice naziva polimera ili grupnog naziva „polimer” sadžavali „ion track” i/ili „swift heavy ion” odnosno ionske tragove ili brze teške ione kao dodatne ključne riječi. Praksa je pokazala da je ključna riječ „ion track” najčešće dostatna. U grupi ovih najvažnijih polimera našli su se: CN, CR-39 ili PADC, PC, PE, PEEK, PET, PI, PMMA, PP, PS, PTFE, PVC i PVDF. Kod svih nabrojanih polimera osim CN, PEEK i PVC pronađen je dostatan broj podataka o latentnim tragovima uzrokovan brzim teškim ionima.

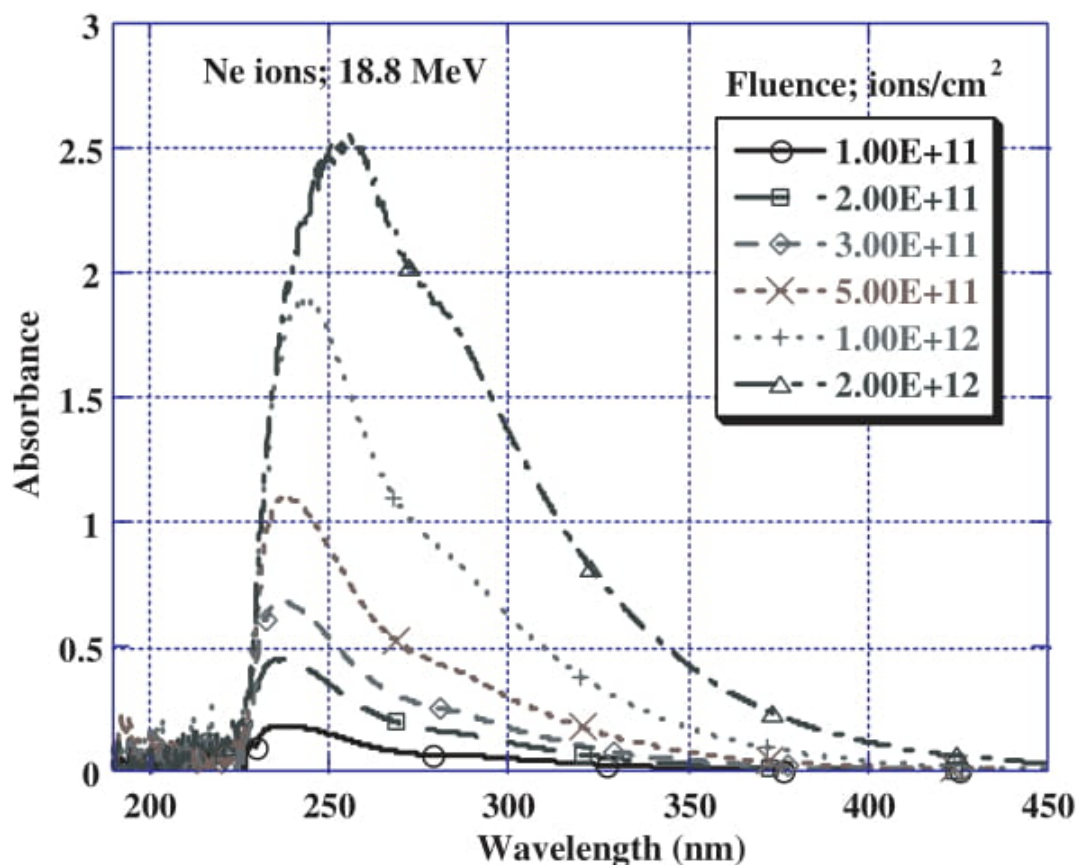
U nastavku će se prezentirati prikupljeni podaci te prodiskutirati ključne stvari oko analize i konkretnih rezultata za svaki polimer. U dodatku A prikazana je metodologija izračunavanja dimenzija tragova iz eksperimentalnih mjerenja na primjeru poliimida. [75] Specijalno, za svaki polimer navele su se izračunate vrijednosti praga za nastanak tragova  $S_{et}$  za brze i spore ione koristeći Szenesov ATSM i primjenjujući vrijednosti iz tablice 2.2. Dodatno, u nekim slučajevima je bilo dovoljno eksperimentalnih podataka za prilagodbe iz kojih se je mogla dobiti eksperimentalna vrijednost praga za nastanak tragova  $S_{et}$  s pripadnim parametrima  $g$  i  $a(0)$  te tako direktno usporediti s izračunatim vrijednostima kod kojih su se koristile Szenesove vrijednosti parametara  $g$  i  $a(0)$ .

#### 3.1 CR-39 ili PADC

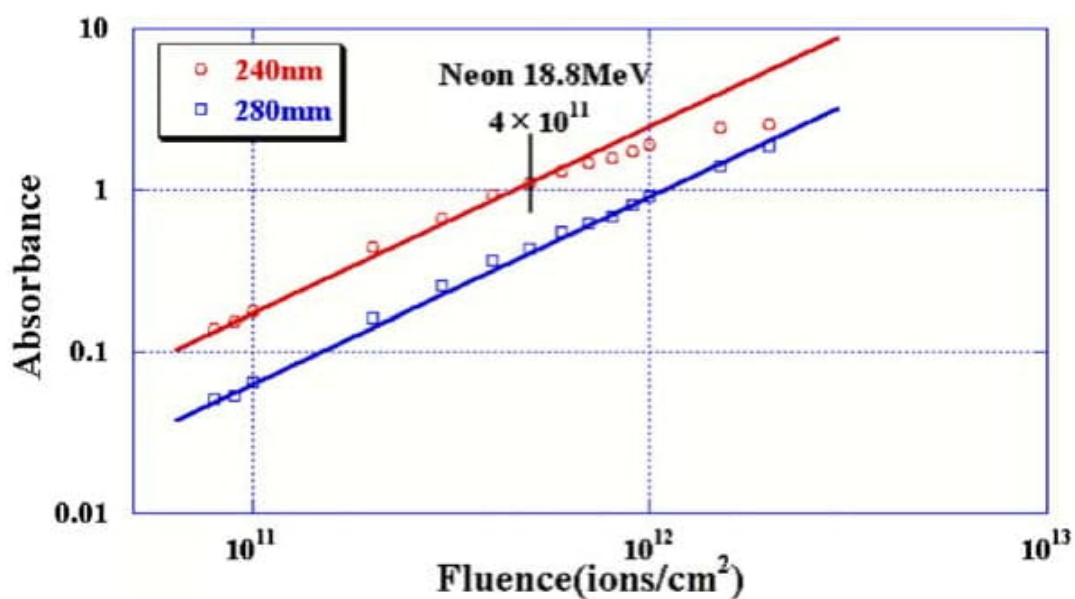
Primjer analize provedene kod dobivanja tragova za ovaj polimer dana je na slikama 3.1-3.3. Korišten je CR-39 od proizvođača BARYOTRAK (Fukuvi Chemical Ltd., Japan) debljine  $950\ \mu m$ . Uzorak je dobiven iz pročišćenih monomera sa stupnjem čistoće većim od 99.9 %. Gama ozračivanje sprovedeno je na Scientific and Industrial Research, Sveučilište Osaka. Ozračivanje teškim ionima O 8.6 MeV, Ne 18.8 MeV, Si

27 MeV, Ar 35 MeV i Fe 80 MeV obavljeno je na HIMAC, NIRS, Japan. Za dio analize koji uključuje UV-vidljive spektre doze variraju od  $10^{10}$  do  $10^{13}$  *iona/cm<sup>2</sup>*, ovisno o vrsti iona. Absorbancija spektara određena je klasičnim spektrometrom (SHIMADZU Corp., model UV-1600PC) nekoliko dana po ozračivanju. [24]

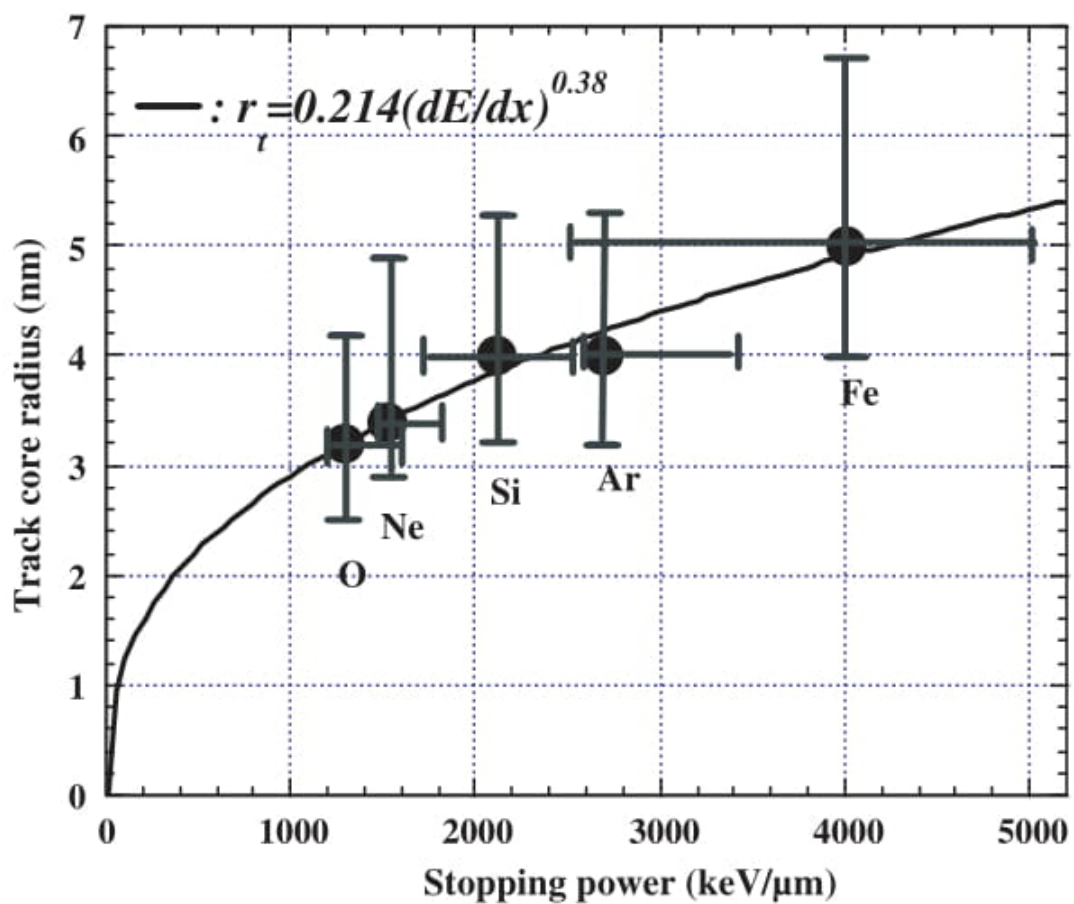
Rezultati prikupljeni iz ovog i drugih članaka za ovaj polimer dani su na slici 3.4. [24–26] Uočeno je dobro slaganje sa Szenesovim analitičkim modelom termalnog vala. Imamo veća odstupanja za veće vrijednosti elektronske zaustavne moći s tim da se svi ioni ponašaju kao brzi. Korištene eksperimentalne tehnike u prosjeku daju različite rezultate s tim da su se u nedostatku boljih podataka za brze uzeli srednje brzi ioni. Za spore ione nije bilo dovoljno eksperimentalnih podataka. Tragovi izmjereni tehnikom UV daju nešto manje tragove od AFM-a, uz napomenu da se srednje brzi i spori ioni ponašaju kao brzi. Vidi se opći linearni trend povećanja vrijednosti kvadrata radijusa traga o elektronskoj zaustavnoj moći. Iz primjene Szenesova ATSM modela dobilo se je  $S_{et} \approx 237 \text{ keV}/\mu\text{m}$  za spore ione te  $S_{et} \approx 559 \text{ keV}/\mu\text{m}$  za brze ione. Eksperimentalnom prilagodbom na podatke za brze ione dobiveno je slijedeće:  $S_{et} \approx 902 \text{ keV}/\mu\text{m}$ , gdje je  $g = 0.13 \pm 0.03$ , a  $a(0) = 5 \pm 1 \text{ nm}$  što je blizu Szenesovim vrijednostima za brze teške ione  $g=0.17$  i  $a(0)=4.5 \text{ nm}$  (Slika 3.4).



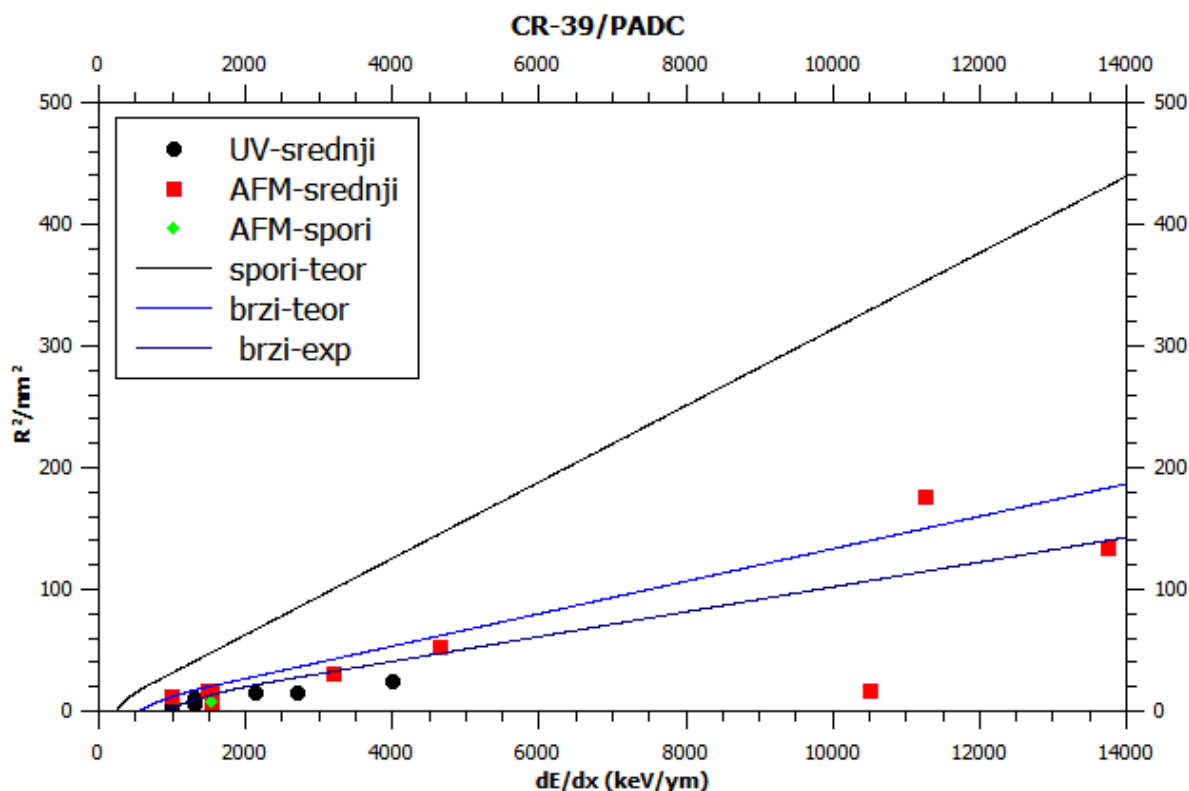
Slika 3.1: UV-vidljivi spektar za CR-39/PADC izložen zračenju 18.8 MeV iona Ne. Vidimo da apsorbancija univerzalno raste s primijenjenom dozom zračenja. [24]



Slika 3.2: Promjene u apsorbanciji CR-39/PADC ozračenog s 18.8 MeV iona Ne za prvi (240 nm) i drugi (280 nm) vrh. Vidimo za veće doze zračenja saturaciju apsorpcije vrha od 240 nm koji se približava vrhu od 280 nm. [24]



Slika 3.3: Odnos radijusa jezgre tragova i elektronske zaustavne moći dobiven UV metodom iz prethodne analize. U gornjem lijevom kutu je dana autorova eksperimentalna prilagodba na podatke. [24]

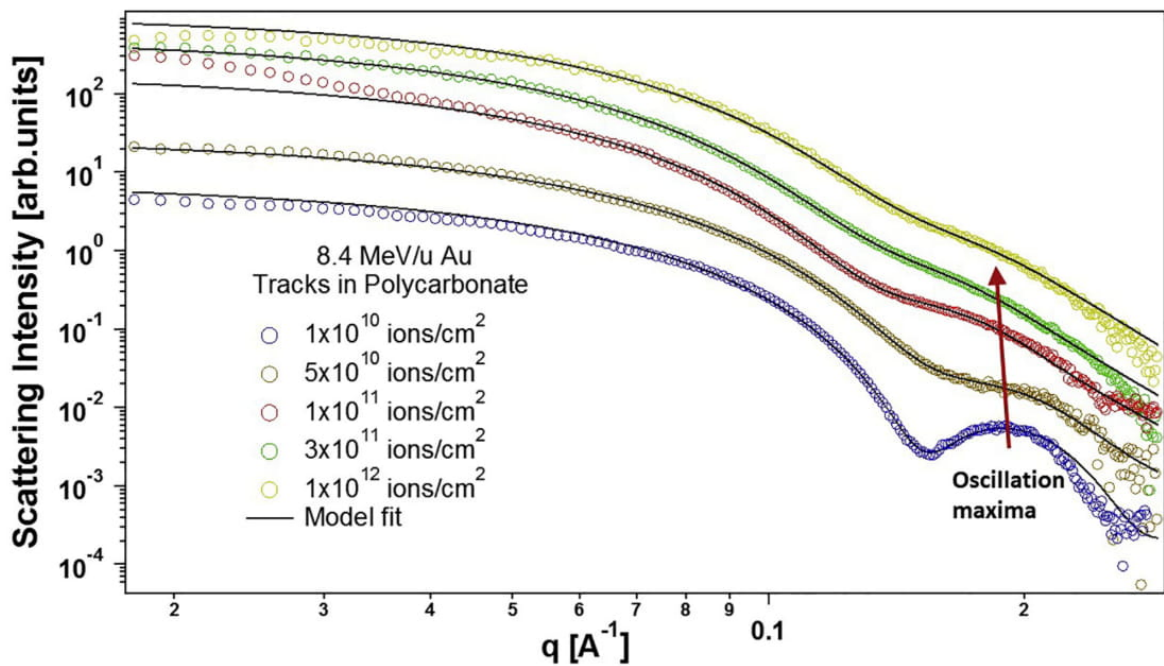


Slika 3.4: Eksperimentalni podaci za CR-39/PADC dobiveni iz većeg broja članaka. Na grafu je osim mjerenja različitim metodama dan i Szenesov model za brze (brzi-teor) i spore (spori-teor) teške ione te vlastita eksperimentalna prilagodba (brzi-exp) na podatke za brze ione. [24–26]

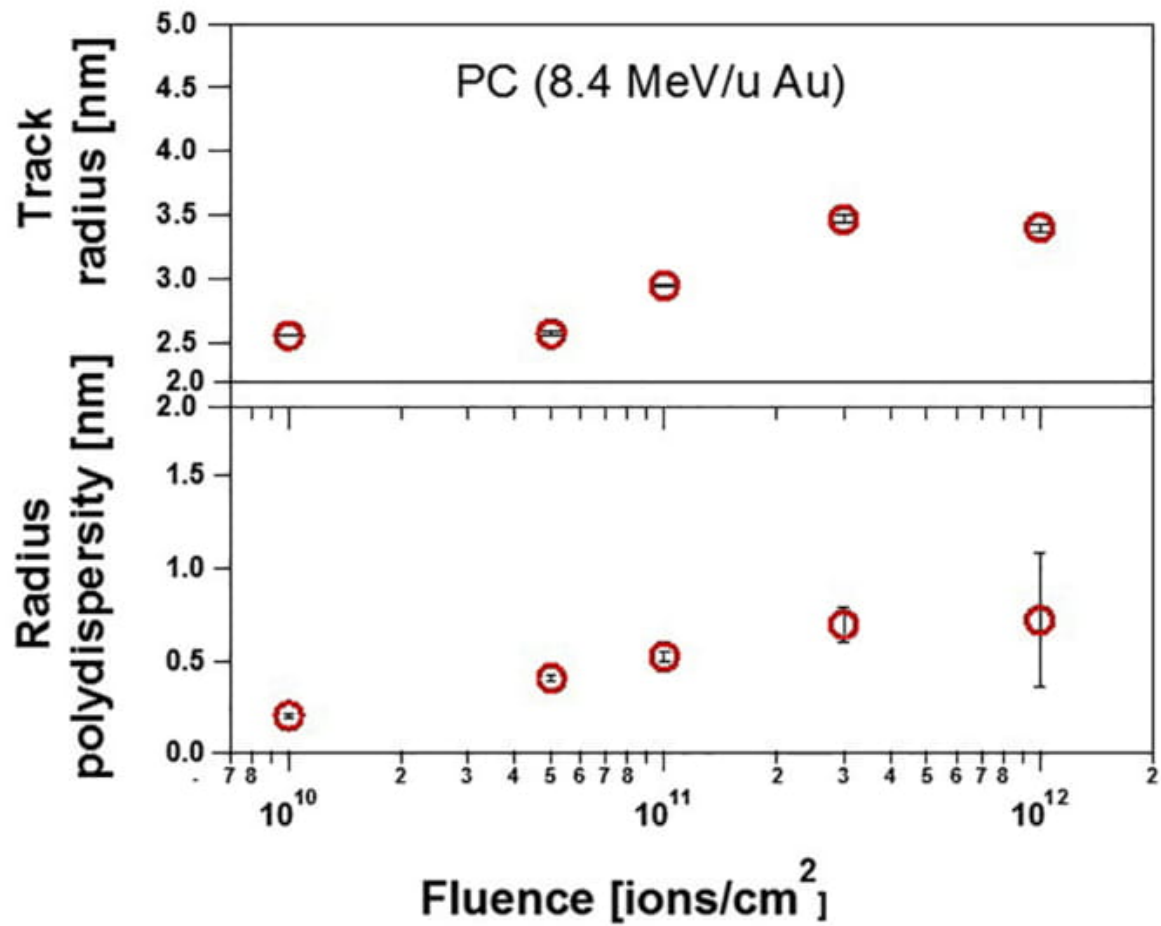
### 3.2 PC

Primjer analize provedene kod dobivanja tragova za ovaj polimer dana je na slikama 3.5-3.6. Korišten je komercijalno dostupan PC  $1.2 \text{ g/cm}^3$  debljine 10 i 30  $\mu\text{m}$  (Makrofol) od proizvođača Bayer Material Science AG. Uzorci su ozračivani na Universal Linear Accelerator (UNILAC) pri GSI Helmholtz Centre for Heavy Ion Research, Darmstadt, Njemačka s 8.4 i 11.4 MeV/u Au (atomska masa 197u, ukupna kinetička energija 1.7 i 2.2 GeV) ionima s dozama između  $10^{10}$  i  $10^{12}$  iona/ $\text{cm}^2$ . Promjer ionskih tragova određen je SAXS tehnikom. Mjerenja su sprovedena na SAXS/WAXS beamline of the Australian Synchrotron in Melbourne, Australija. Korištene su 12 keV X-zrake i veličina snopa od 0.04  $\text{mm}^2$ . Slike su prikupljane sa Pilatus 1 M detektorom s fokalnom duljinom kamere od 1.6 m. [27]

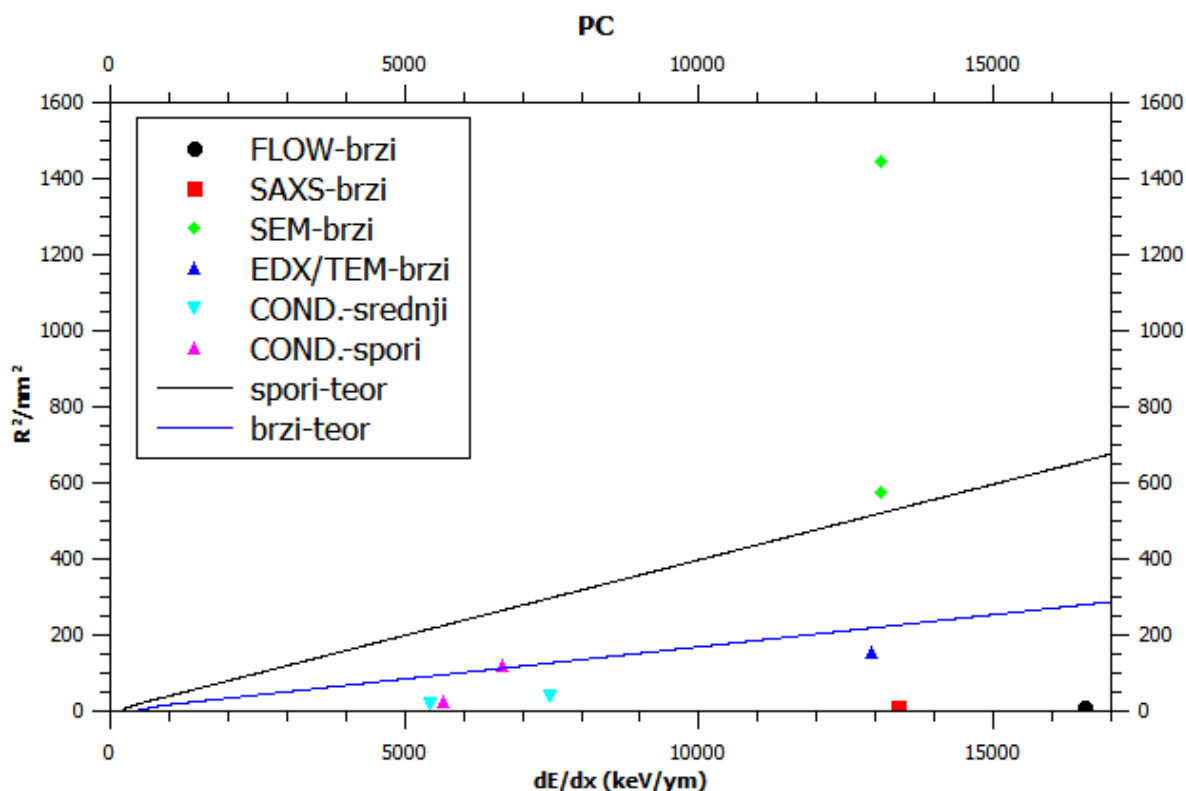
Rezultati prikupljeni iz ovog i drugih članaka za ovaj polimer dani su na slici 3.7. [27–33] Uočeno je djelomično slaganje sa Szenesovim analitičkim modelom termalnog vala. Imamo veća odstupanja za veće vrijednosti elektronske zaustavne moći, a posebno za SEM tehniku. Korištene eksperimentalne tehnike u prosjeku daju različite rezultate. Najmanje tragove daju SAXS i GAS FLOW metoda (mjerenje toka plina). Nešto veće tragove mjerenje vodljivosti i EDX (energy-dispersive X-ray spectroscopy)-TEM metoda uz napomenu da se spori i srednje brzi ioni mjereni konduktometrijskom metodom ponašaju kao brzi. SEM metoda daje najveće tragove. Kod nje se brzi ioni ponašaju kao spori uz znatna odstupanja jednog mjerenja čak i od vrijednosti za spore ione pa se takvo mjerenje u okviru ovog modela odbacuje. Vidi se opći trend povećanja radijusa traga o elektronskoj zaustavnoj moći. Iz primjene Szenesova ATSM modela dobilo se je  $S_{et} \approx 187 \text{ keV}/\mu\text{m}$  za spore ione te  $S_{et} \approx 441 \text{ keV}/\mu\text{m}$  za brze ione (Slika 3.7).



Slika 3.5: SAXS krivulje ovisnosti intenziteta raspršenja o valnom broju u PC za različite doze zračenja te pripadne teorijske prilagodbe (pune linije). Vidimo dobro slaganje teorije i izmjerenih podataka. Korišteni ion je 1.7 GeV Au. Strelica označava smjer pomaka oscilacije prema manjim vrijednostima valnog broja za veće doze zračenja. Očekovano, vidi se univerzalni porast doprinosa raspršenja za veće primijenjene doze zračenja. [27]



Slika 3.6: Prosječni radijusi tragova (gore) te polidisperzivnost radijusa (dolje) u ovisnosti o dozi zračenja dobiveni analizom iz prethodnog grafa. Vidi se porast veličine tragova u srednjem području doze uz saturaciju za veće vrijednosti te postojenja početne granične vrijednosti do koje je trag približno konstantan. Vidimo i opći trend povećanja polidisperzivnosti traga uz saturaciju za veće vrijednosti. [27]



Slika 3.7: Eksperimentalni podaci za PC dobiveni iz većeg broja članaka. Na grafu je osim mjerenja različitim metodama dan i Szenesov model za brze (brzi-teor) i spore (spori-teor) teške ione. [27–33]

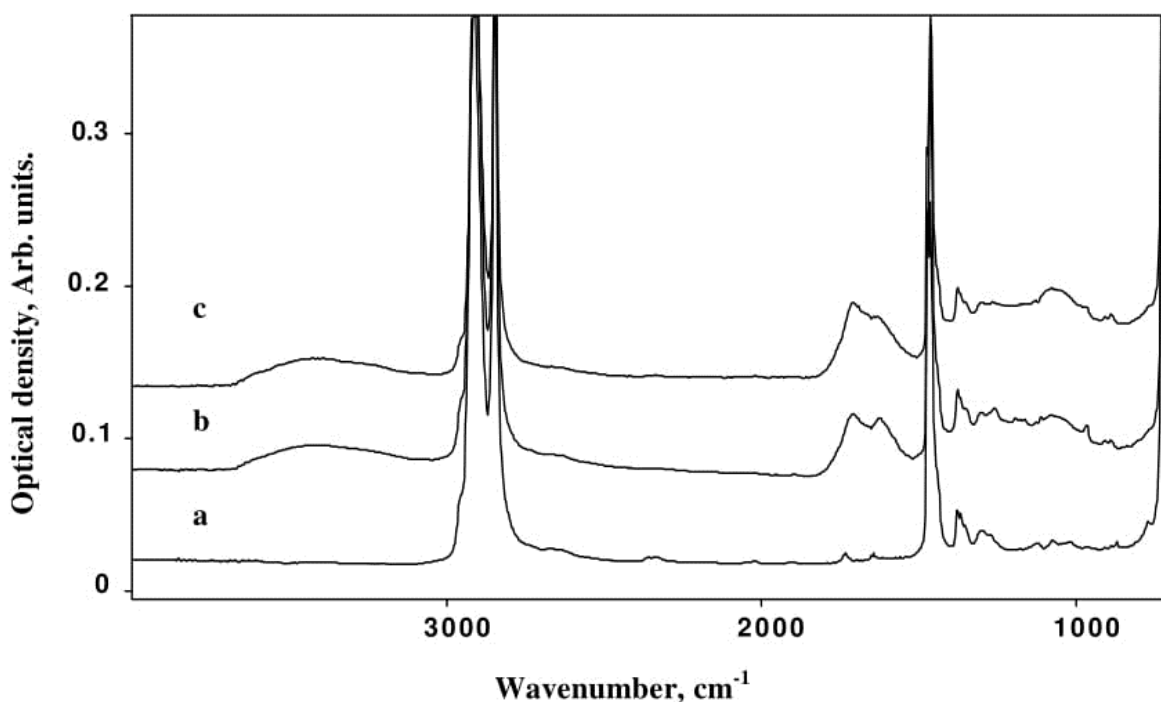
### 3.3 PE

Primjer analize provedene kod dobivanja tragova za ovaj polimer dana je na slikama 3.8-3.9. Korišteni je komercijalni PE niske gustoće, debljine  $50 \mu\text{m}$  bez punila i plastifikatora. PE je sadržavao N-fenilnaptinamin-1 kao antioksidant. PE je tretiran u kontinuiranom režimu u ionskom pojačalu snopa ILU-3 (Kurchilov Institute, Rusija) s dušičnim ionima energije 20 keV i doze između  $10^{13}$  i  $10^{16} \text{ iona}/\text{cm}^2$ . Skeniranje snopa frekvencijom od 10 Hz osiguralo je homogenost gustoće struje snopa. Pregrijavanje uzorka spriječilo se hlađenjem nosača. Veličina snopa bila je  $100 \times 5 \text{ mm}^2$ . Tlak u komori bio je  $10^{-3} \text{ Pa}$ . U pulsnom načinu implementacije PE je tretiran ionskim izvorom „Pulsar” (Institute of Electrophysics, Ekaterinburg, Rusija). Dušični snop iona energije 20 keV, trajanja pulsa 1-0.3 ms s frekvencijom ponavljanja od 1-3 Hz. Doza je bila između  $10^{13}$  i  $10^{16} \text{ iona}/\text{cm}^2$  te tlak  $10^{-1} \text{ Pa}$ . IR ATR spektri su sni-

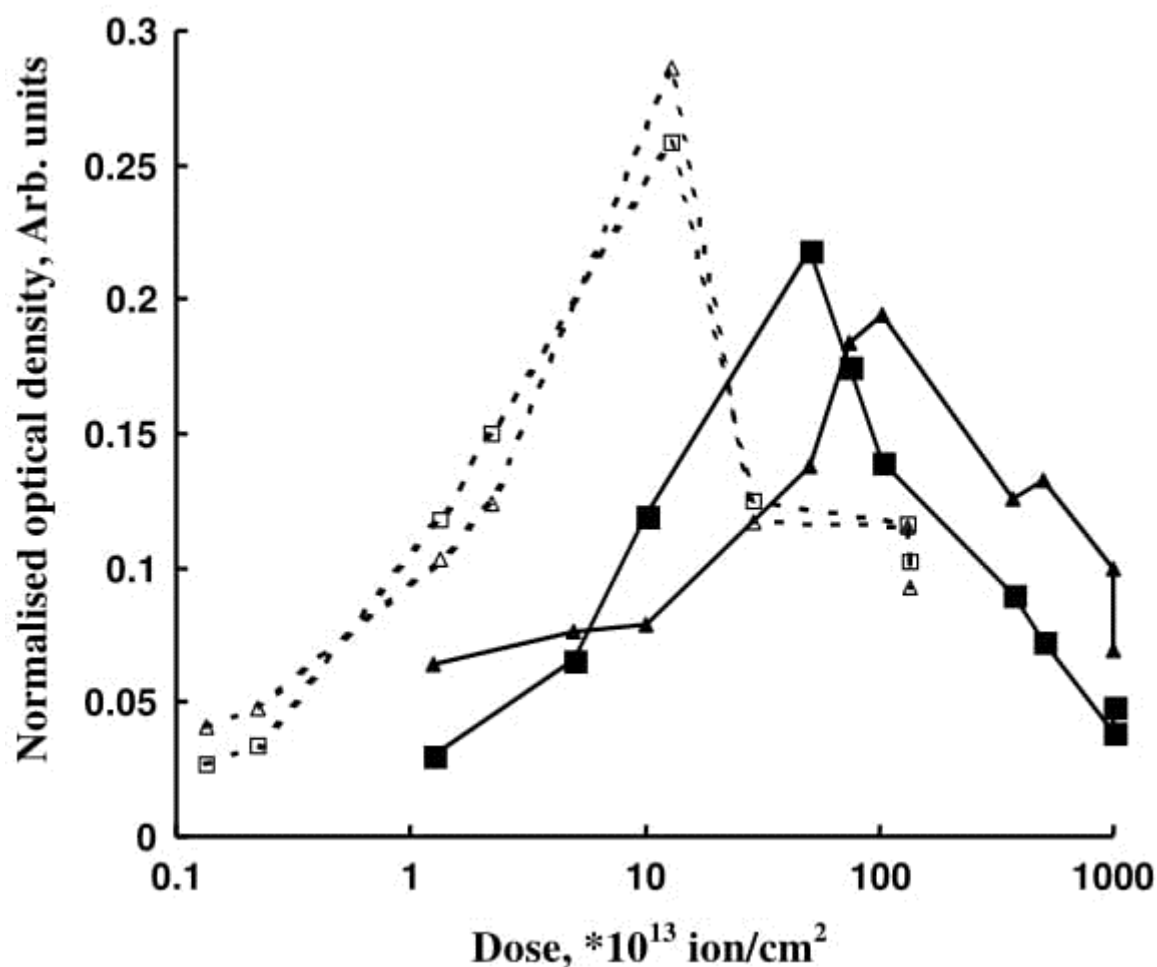


mani na UR-20 i IFS-66 (Bruker, Njemačka) spektrometrima s atenuiranom totalnom refleksijom (ATR) na KRS-5 kristalu (trapez, 45-upadni kut, 25-izlazni). [34]

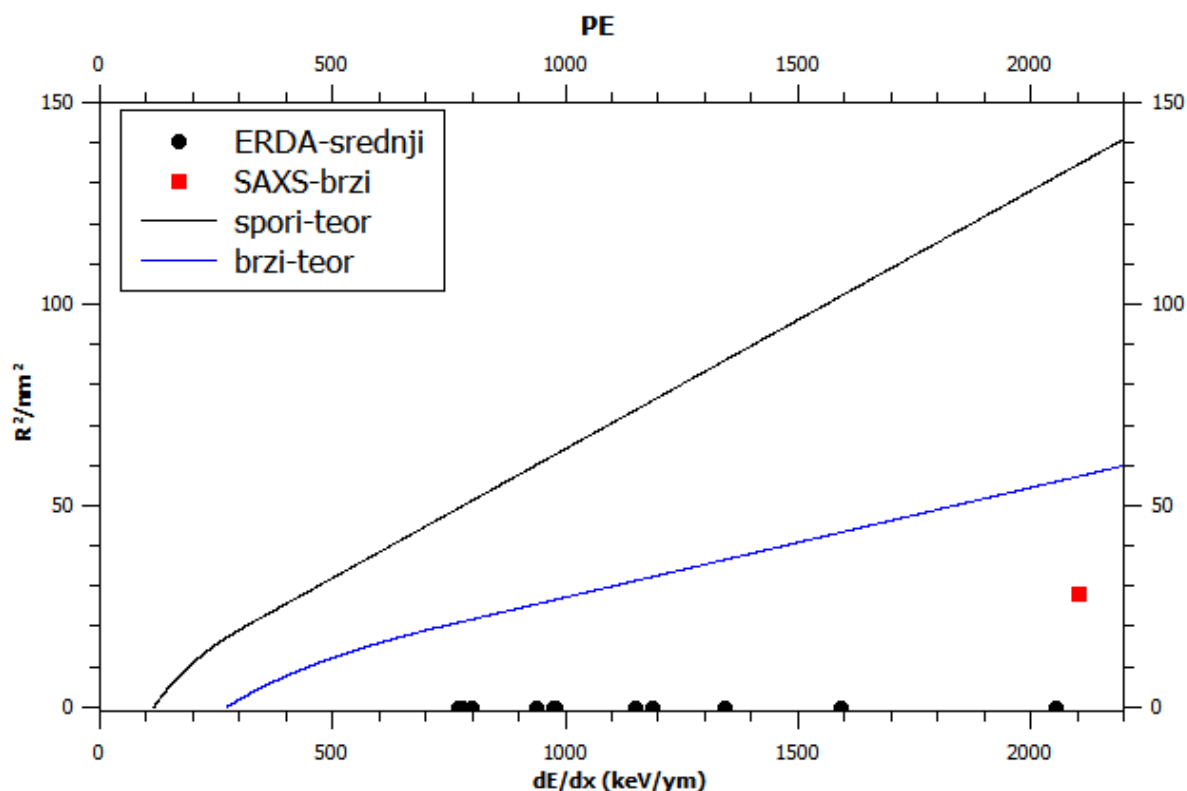
Prethodna mjerenja nisu se koristila u ovom radu jer se radilo o vrlo sporom ionu u kojem dominira nuklearna zaustavna moć no metoda je univerzalna i često korištena. Rezultati prikupljeni iz drugih članaka za ovaj polimer dani su na slici 3.10. [35, 36] Nije uočeno slaganje sa Szenesovim analitičkim modelom termalnog vala. Imamo velika odstupanja. Korištene eksperimentalne tehnike u prosjeku daju različite rezultate. Mjerenja metodom ERDA (elastic recoil detection analysis) pokazuju vrlo male tragove neovisno o zaustavnoj moći projektila. Srednje brzi ioni se ponašaju kao brzi uz veća odstupanja od modela. SAXS metoda daje rezultat koji ipak bolje slijedi zadane pretpostavke modela. Sa grafa se ne vidi opći trend tragova. Iz primjene Szenesova ATSM modela dobilo se je  $S_{et} \approx 116 \text{ keV}/\mu\text{m}$  za spore ione te  $S_{et} \approx 274 \text{ keV}/\mu\text{m}$  za brze ione (Slika 3.10).



Slika 3.8: IR ATR spektar PE a) inicijalni, b) pulsno ionskog snopa, c) kontinuiranog ionskog snopa u ovisnosti o valnom broju za dozu od  $10^{14} \text{ iona}/\text{cm}^2$ . Očekivano optička gustoća (apsorbancija) je najmanja za neozračeni materijal dok vidimo porast kod ozračivanja. Kod kontinuiranog snopa imamo opće povećanje optičke gustoće u odnosu na pulsni dok se za razlikovanje na karakterističnim skupinama (vrhovima) mora uzeti finiji prikaz što se vidi na slijedećoj slici. [34]



Slika 3.9: Ovisnost normalizirane optičke gustoće (normalizirana apsorbancija) karakterističnih skupina  $\nu(C = O)$   $1720\text{ cm}^{-1}$  linije (trokuti),  $\nu(C = C)$   $1610\text{ cm}^{-1}$  linije (kvadrati) u IR ATR spektru PE nakon kontinuiranog (puna linija) i pulsnog (točkasta linija) tretmana ionskim snopom. Vidimo veće vrhove apsorbancije kod pulsnog načina rada snopa te se ostvaruju za manje doze zračenja nego kod kontinuiranog. Iz više ovakvih vrhova (pulsnih ili kontinuiranih) moguće je odrediti ovisnost apsorbancije o dozi pomoću koje možemo odrediti ovisnost veličine tragova o elektronskoj zaustavnoj moći. [34]



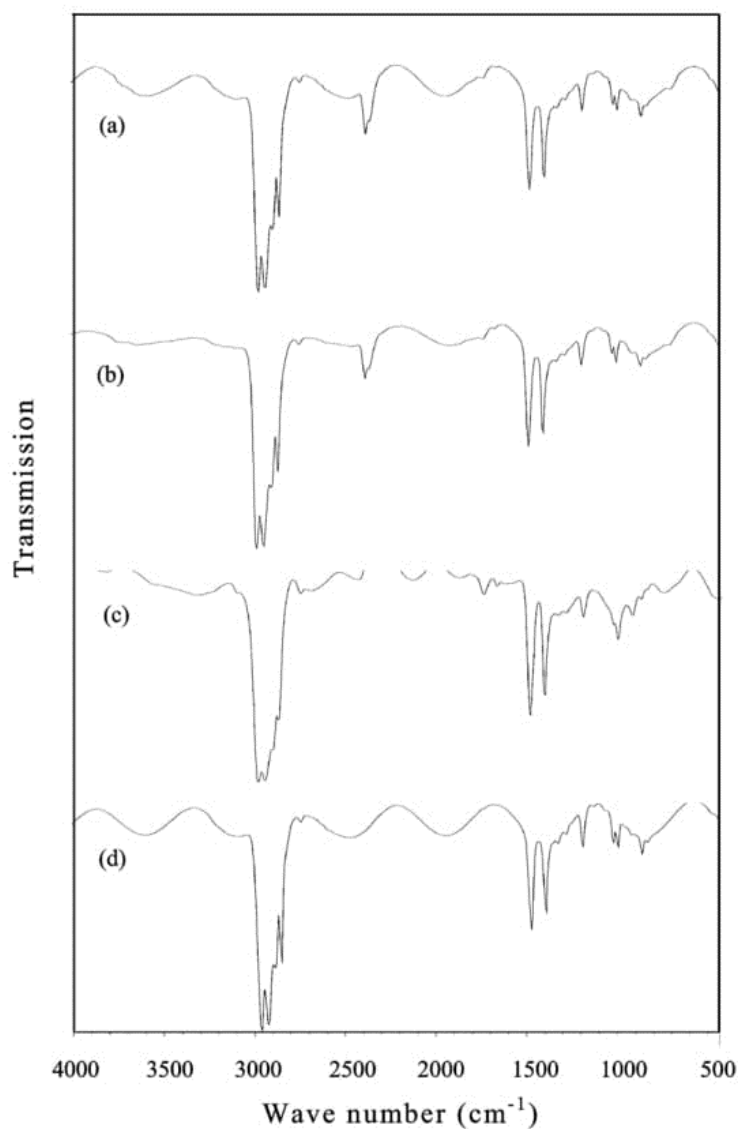
Slika 3.10: Eksperimentalni podaci za PC dobiveni iz većeg broja članaka. Na grafu je osim mjerenja različitim metodama dan i Szenesov model za brze (brzi-teor) i spore (spori-teor) teške ione. [35,36]

### 3.4 PET

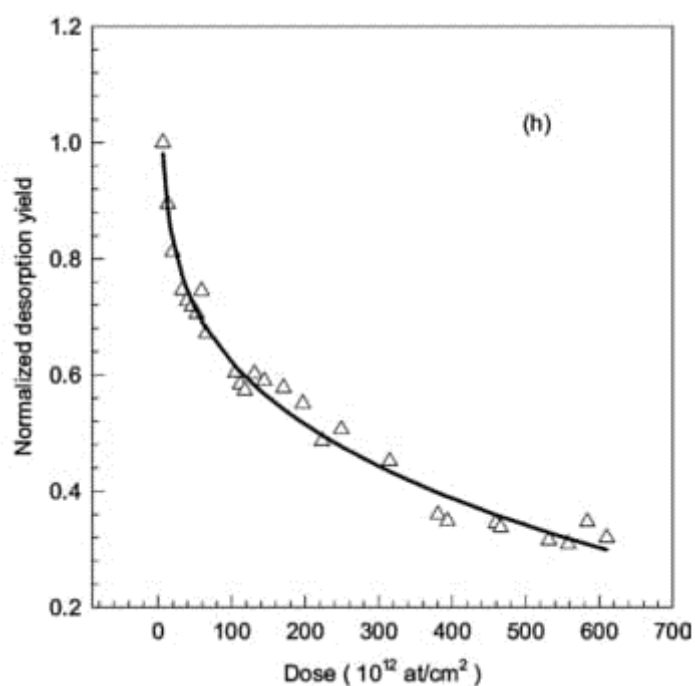
Primjer analize provedene kod dobivanja tragova za ovaj polimer dana je na slikama 3.11-3.12. Među ostalim polimerima u članku se obrađivao i PET (mylar). Korišteni su filmovi organskih polimera u debljini koja je varirala od 6 do 100  $\mu\text{m}$ . Desorpcija vodika se inducirala s ionima helija 2.5 MeV, dostavljenim s 3.75 MV Van DE Graaff akceleratorom. Isti snop promjera 1.2 mm paralelno je korišten i za ozračivanje i mjerenje desorpcije vodika preko reakcije  $^1\text{H}(^4\text{He}, ^4\text{He})^1\text{H}$ . Svako mjerenje uzeto je u obzir kako bi se izračunala doza primljena od uzorka te započelo novo mjerenje. Odbijeni vodik mjeren je pod  $30^\circ$  pomoću ORTEC silicijskog detektora prekrivenog s 12  $\mu\text{m}$  mylar apsorberom. Mjerenja su sprovedena s različitim intenzitetima snopa u vakuumskoj komori s vrijednošću vakuuma iznad  $5 \times 10^{-6} \text{ mb}$ . Tok čestica praćen je preko prikupljenih sekundarnih elektrona izbačenih iz tantal-

vog uzorka umetnutog u nosač uzorka. [37]

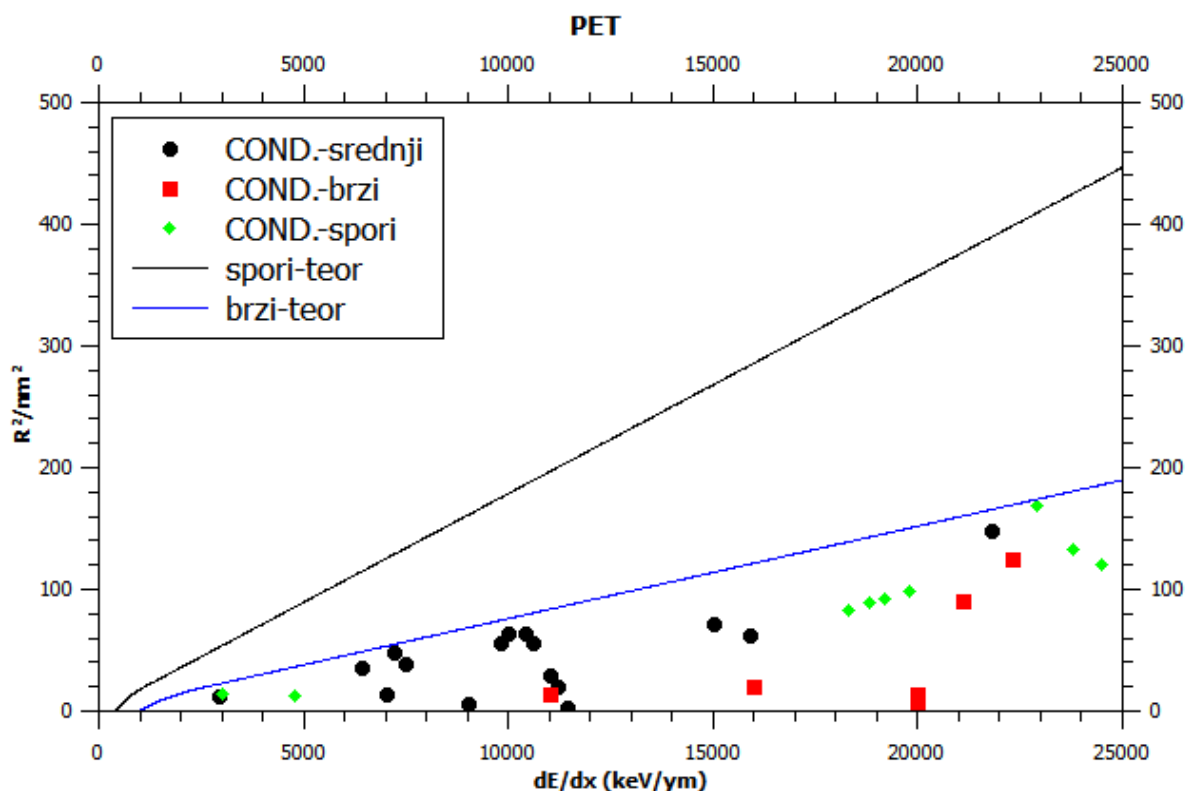
Prethodna mjerenja nisu se koristila u ovom radu jer se radilo o lakom ionu helija no metoda je univerzalna i često korištena. Rezultati prikupljeni iz drugih članaka za ovaj polimer dani su na slici 3.13. [28, 38–44] Vidimo da točke, uz poneka veća odstupanja, okvirno prate trend Szenesovog modela za brze ione pri čemu se i srednje brzi i spori ioni ponašaju kao brzi. Vidimo opći trend linearnog povećanja kvadrata traga s elektronskom zaustavnom moći iona. Iz primjene Szenesova ATSM modela dobilo se je  $S_{et} \approx 417 \text{ keV}/\mu\text{m}$  za spore ione te  $S_{et} \approx 981 \text{ keV}/\mu\text{m}$  za brze ione (Slika 3.13).



Slika 3.11: FTIR spektar PET-a dobiven ozračivanjem s 5 nA, 2.5 MeV  ${}^4\text{He}^+$  ionima za: (a)  $1.9 \times 10^{13} \text{ ione/cm}^2$ , (b)  $3.8 \times 10^{13} \text{ ione/cm}^2$ , (c)  $5.6 \times 10^{13} \text{ ione/cm}^2$ , (d)  $7.5 \times 10^{13} \text{ ione/cm}^2$ . Vidimo da povećanjem doze zračenja karakteristični transmissijski vrhovi ostaju približno isti dok se opća transmisija smanjuje. [37]



Slika 3.12: Ovisnost desorpcije vodika po ozračivanju 2.5 MeV snopom  $^4\text{He}^+$  za PET u ovisnosti o dozi zračenja. Korišten je intenzitet snopa 3-10 nA. Puna crta označava eksperimentalnu prilagodbu na podatke pomoću koje se mogao odrediti radijus traga. Vidimo opći trend smanjenja desorpcije s dozom zračenja. Konkretno ovdje je odabrana eksponencijalna prilagodba gdje amplituda ovisi o dozi kao  $C/\varphi^n$  sa slobodnim parametrima C i n, a unutar eksponenta se uz dozu  $\varphi$  nalazi parametar udarnog presjeka koji sadrži trag kao  $R^2\pi$  (pretpostavka cilindričnog traga). [37]



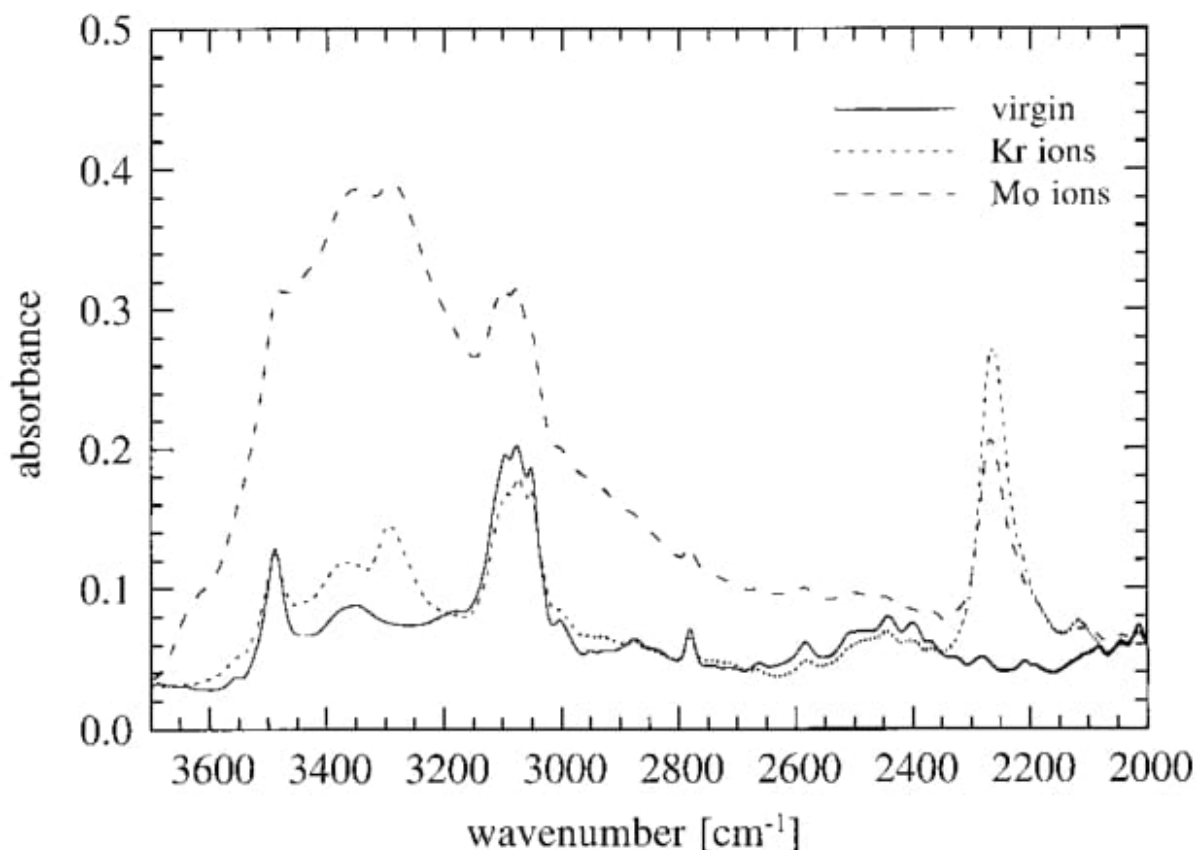
Slika 3.13: Eksperimentalni podaci za PET dobiveni iz većeg broja članaka. Na grafu je osim mjerenja konduktometrijom dan i Szenesov model za brze (brzi-teor) i spore (spori-teor) teške ione. [28,38–44]

### 3.5 PI

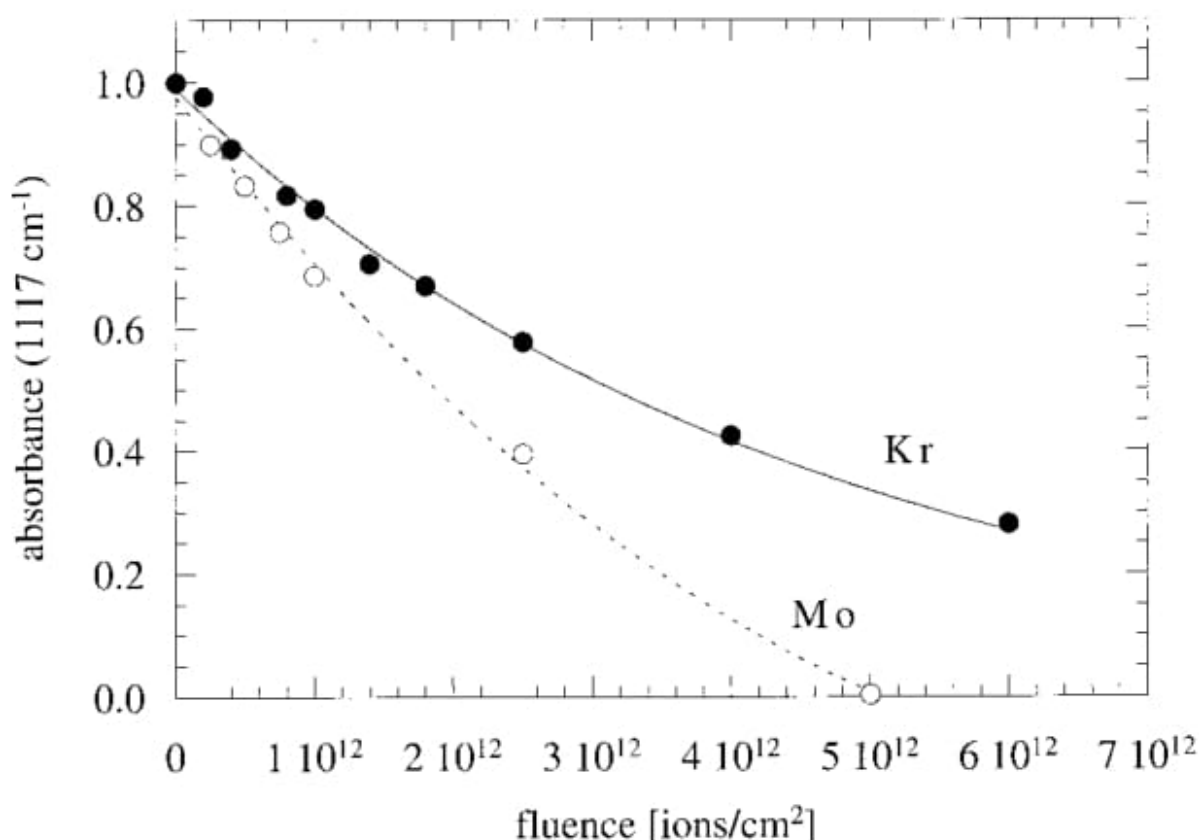
Primjer analize provedene kod dobivanja tragova za ovaj polimer dana je na slikama 3.14-3.15. Uz drugi proučavani polimer polisulfon (PSU), PI je bio  $12 \mu\text{m}$  deo film Kapton<sup>®</sup> dobavljen od Dupont de Nemours (Hamburg, Njemačka). Polimer je nekristaliničan. Polimer je ozračen na liniji srednje energije SME na GANIL-u (Grand Accelérateur National d'Ions Lourds), Caen, Francuska. Ozračivanje pomoću Kr iona energije 720 i 755 MeV obavlja se pod vakuumom od oko  $2 \times 10^{-7} \text{ mbar}$  – a dok je ozračivanje Mo ionima energije 515 MeV obavljeno pod atmosferom kisika na oko 1 bar. Snop je projiciran okomito na uzorak i veličine  $3 \text{ cm} \times 6 \text{ cm}$ . Tok iona ograničen je na  $1\text{--}2 \times 10^8 \text{ iona/s cm}^2$  kako bi se spriječilo pregrijavanje uzorka. Za analizu je korišten FTIR spektrometar Nicolet Magna-IR 750 (Nicolet Instruments GmbH, Offenbach am Main, Njemačka) u transmissijskom načinu s rezolucijom  $2 \text{ cm}^{-1}$  i pod

kutem od  $55^\circ$  između površine uzorka i polarizirane zrake. [45]

Rezultati prikupljeni iz ovog i drugih članaka za ovaj polimer dani su na slici 3.16. [45–51] Vidimo da točke, uz poneka odstupanja, prate trend Szenesovog modela. Korištene tehnike daju različite vrijednosti tragova. . Od navedenih tehnika veće tragove daju GAS FLOW i AFM, s tim da su srednje brzi ioni mjereni AFM-om bliži sporim nego brzim. Slijede FTIR i FEGSEM (field emission gun scanning electron microscopy), potom FTP (fullerene tracer profiling) pa TEM, uz napomenu da se spori ioni mjereni FTP metodom ponašaju kao brzi. Najmanje tragove daje konduktometrijska metoda. Vidimo opći trend povećanja kvadrata traga s elektronskom zaustavnom moći iona. Iz primjene Szenesova ATSM modela dobilo se je  $S_{et} \approx 584$  keV/ $\mu m$  za spore ione te  $S_{et} \approx 1374$  keV/ $\mu m$  za brze ione (Slika 3.16).

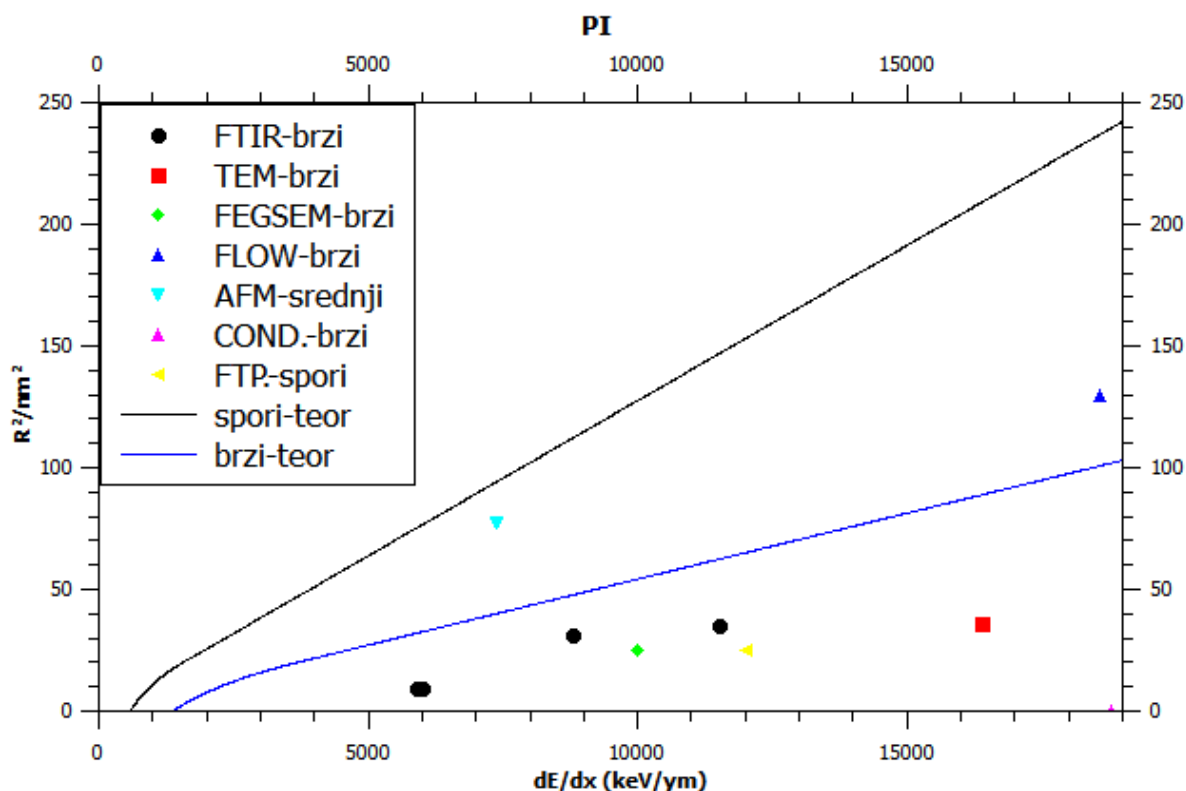


Slika 3.14: FTIR spektar poliimida u ovisnosti o valnom broju prije i po ozračivanju u vakuumu s Kr ionima te ionima Mo u atmosferi kisika dozom od  $2.5 \times 10^{12}$  iona/ $cm^2$  što odgovara 16.5 i 23.6 MGy, respektivno. U odnosu na neozračeni spektar vidimo različit porast apsorbancije za ozračivanje ionima Kr u vakuumu gdje značajno rastu karakteristični vrhovi na  $3295\text{ cm}^{-1}$  i  $2260\text{ cm}^{-1}$ . Za ozračivanje ionima Mo u kisiku sve postaje još očitije gdje sad imamo značajno povećanje apsorbancije na cijelom dijelu spektra pa tako i u ranije navedenim vrhovima koji su sada znatno veći. [45]



Slika 3.15: Normalizirana apsorbancija na vrpci  $1117\text{ cm}^{-1}$  koja pripada grupi CNC kao funkcija doze ionskog zračenja. Imamo ozračivanje ionima Kr u vakuumu i ionima Mo u atmosferi kisika. Vidimo značajniji pad apsorbancije kod ozračivanja Mo pa takvo mjerenje nije od koristi za procjenu dimenzije traga, dok je kod ozračivanja Kr izvjesna i saturacija što upućuje da je moguće sprovesti analizu. Iz grafa se može vrlo jednostavno procijeniti dimenzija traga. U ovom slučaju to je eksponencijalna prilagodba s općenitom konstantnom amplitudom gdje trag uz dozu  $\varphi$  u eksponent ulazi kao diferencijalni udarni presjek  $R^2\pi$  odnosno pretpostavljamo cilindrične tragove. [45]





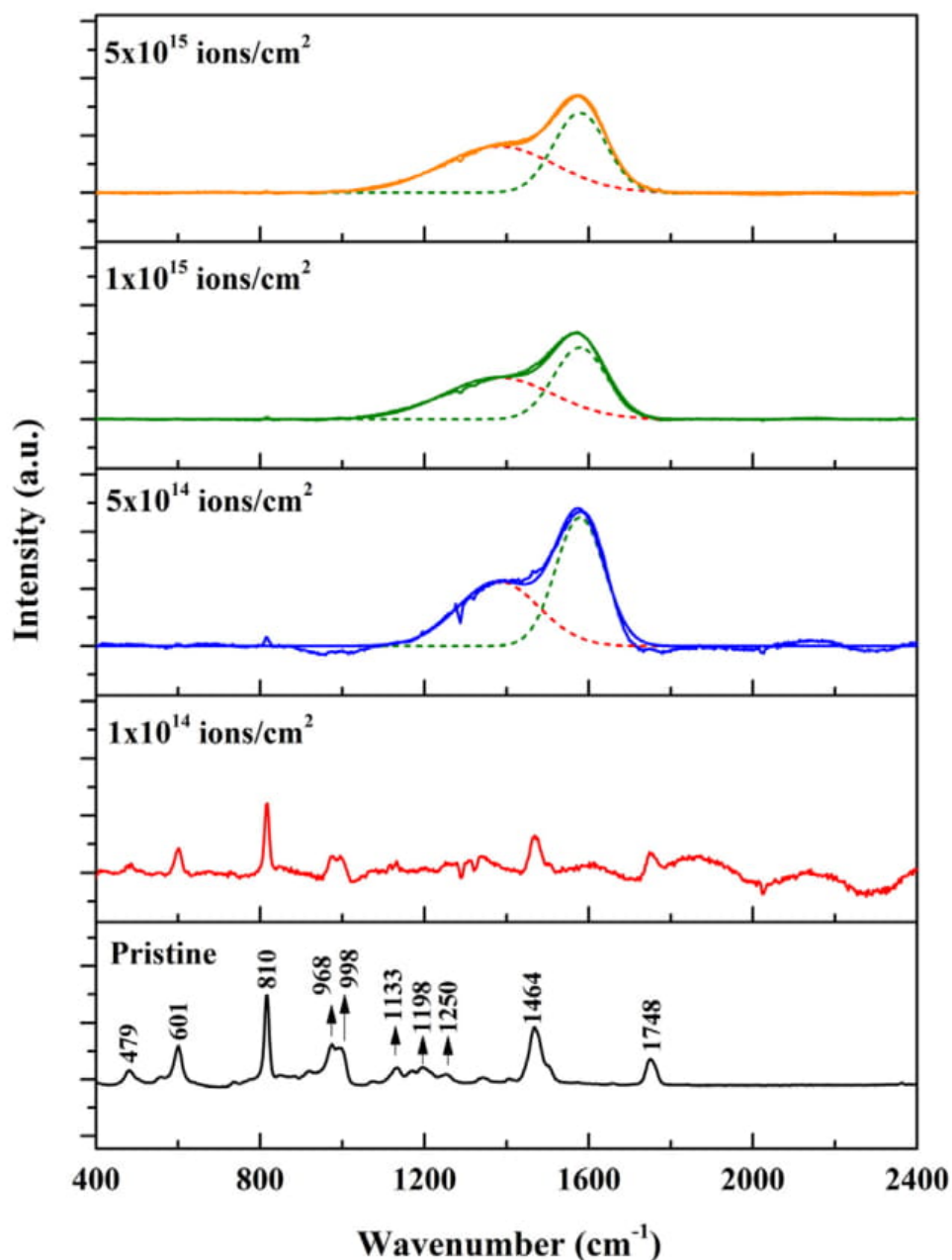
Slika 3.16: Eksperimentalni podaci za PI dobiveni iz većeg broja članaka. Na grafu je osim mjerenja s različitim metodama dan i Szenesov model za brze (brzi-teor) i spore (spori-teor) teške ione. [45–51]

### 3.6 PMMA

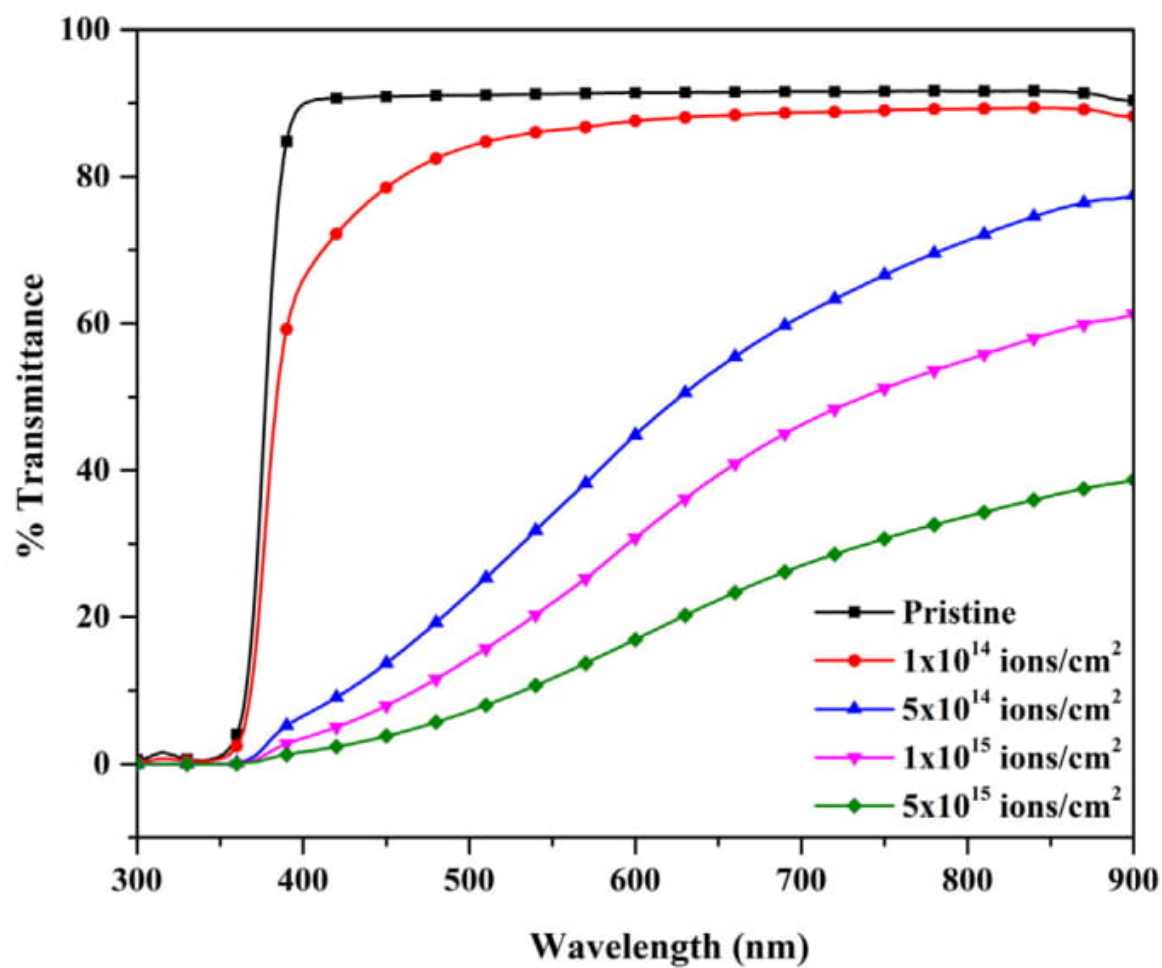
Primjer analize provedene kod dobivanja tragova za ovaj polimer dana je na slikama 3.17-3.19. Korišteni je PMMA debljine 2 mm, Goodfellow Cambridge LTD, UK, izezan na dimenzije  $2 \times 1 \text{ cm}^2$ . Uzorci su ultrazvučno očišćeni koristeći destiliranu vodu na 20 min te potom sušeni zrakom prije same implantacije. Očišćeni uzorci postavljaju se na vodljivi disk koristeći bakrenu traku. Disk se postavlja na nulti potencijal kako bi se izbjeglo nakupljanje naboja na površini tokom ozračivanja. Uzorci su implantirani s 400 keV  $\text{Ag}^+$  ionom na sobnoj temperaturi koristeći 400 kV NEC ionski implantator.  $\text{Ag}^+$  ioni se ekstrahiraju iz sputter vezije ionskog izvora „CHORDIS” (Cold and Hot Reflex Discharge Ion Source, Model 921). Ekstrahirani ioni se potom ubrzavaju do 400 keV povećavajući napon za ubrzavanje. Implantacija se vrši na različitim ionskim dozama od  $10^{14}$  do  $5 \times 10^{15} \text{ iona/cm}^2$  pod ultravisokim vakuumom

reda  $10^{-8} Torr$ -a. Širina ionskog snopa je bila približno 3 mm. Snop je mrežasto skenirao površinu uzorka kako bi se ostvarila uniformna implantacija. Među ostalim, korištena je i Ramanova spektroskopija koristeći Ramboss Raman spektrometar. Kao pobuđivač je korišten argonski laser na 514.5 nm. Proučavalo se područje od  $400-2400\text{ cm}^{-1}$  pod atmosferskim uvjetima. UV-vidljivi transmisijski spektar dobio se u području 300-900 nm koristeći UV-1800 Shimadzu double-beam spektrofotometar. [52]

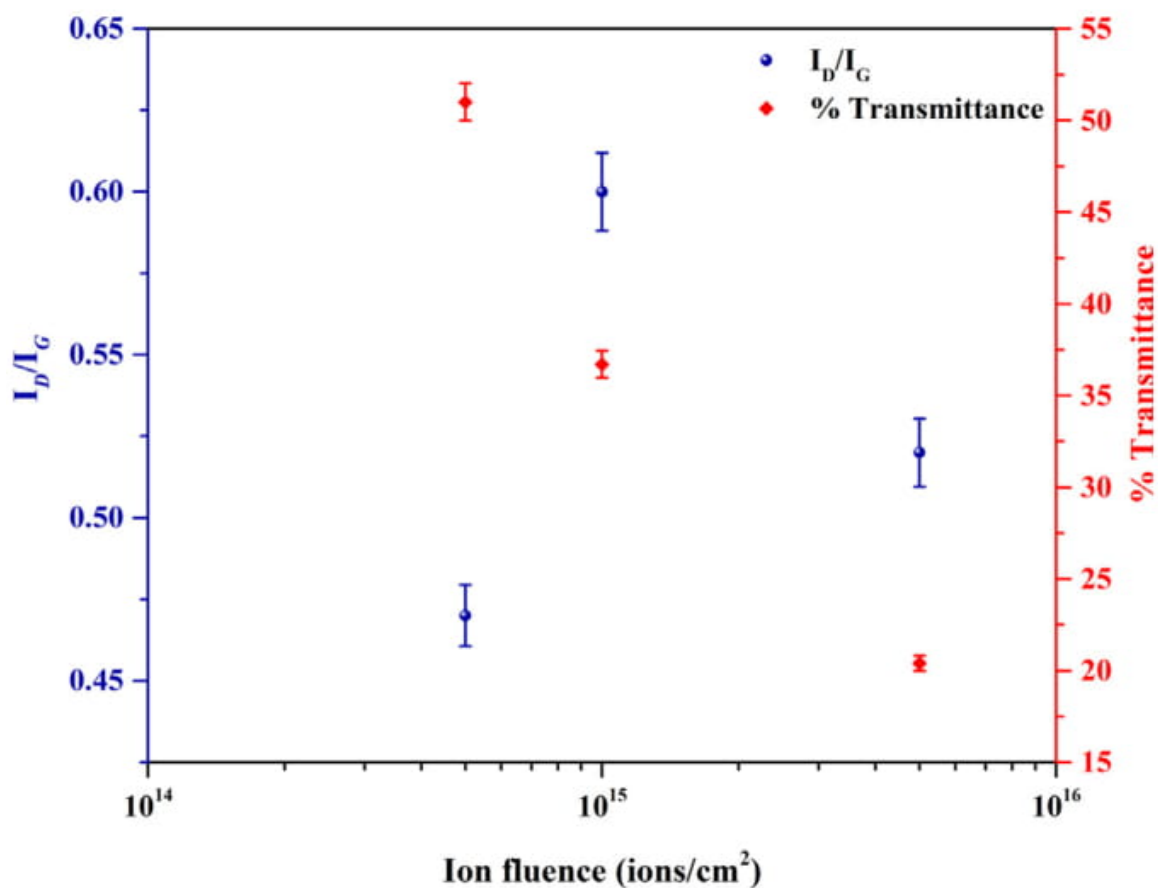
Rezultati prikupljeni iz članaka za ovaj polimer dani su na slici 3.20. [53–57] Uočeno je slaganje sa Szenesovim analitičkim modelom termalnog vala uz određena veća odstupanja na većim vrijednostima elektronske zaustavne moći i za spore ione koji se ponašaju poput brzih. Korištene tehnike daju različite vrijednosti tragova gdje je posebno zanimljivo uočiti kako se srednje brzi ioni kod AFM/SFM mjerenja ponašaju i kao spori i kao brzi. Najveće tragove daje AFM metoda za srednje brze ione koji se ponašaju poput sporih. Slijedi SFM za srednje ione koji se istovremeno ponašaju i poput brzih i sporih. Slijede SAXS, SFM za spore i AFM za spore gdje se svi ponašaju poput brzih iona. Vidimo opći trend linearnog povećanja kvadrata traga s elektronskom zaustavnom moći iona. Naponema: SFM i AFM je naziv za istu eksperimentalnu tehniku te ovdje naznačuje tek različita mjerenja. Iz primjene Szenesova ATSM modela dobilo se je  $S_{et} \approx 198\text{ keV}/\mu m$  za spore ione te  $S_{et} \approx 466\text{ keV}/\mu m$  za brze ione (Slika 3.20).



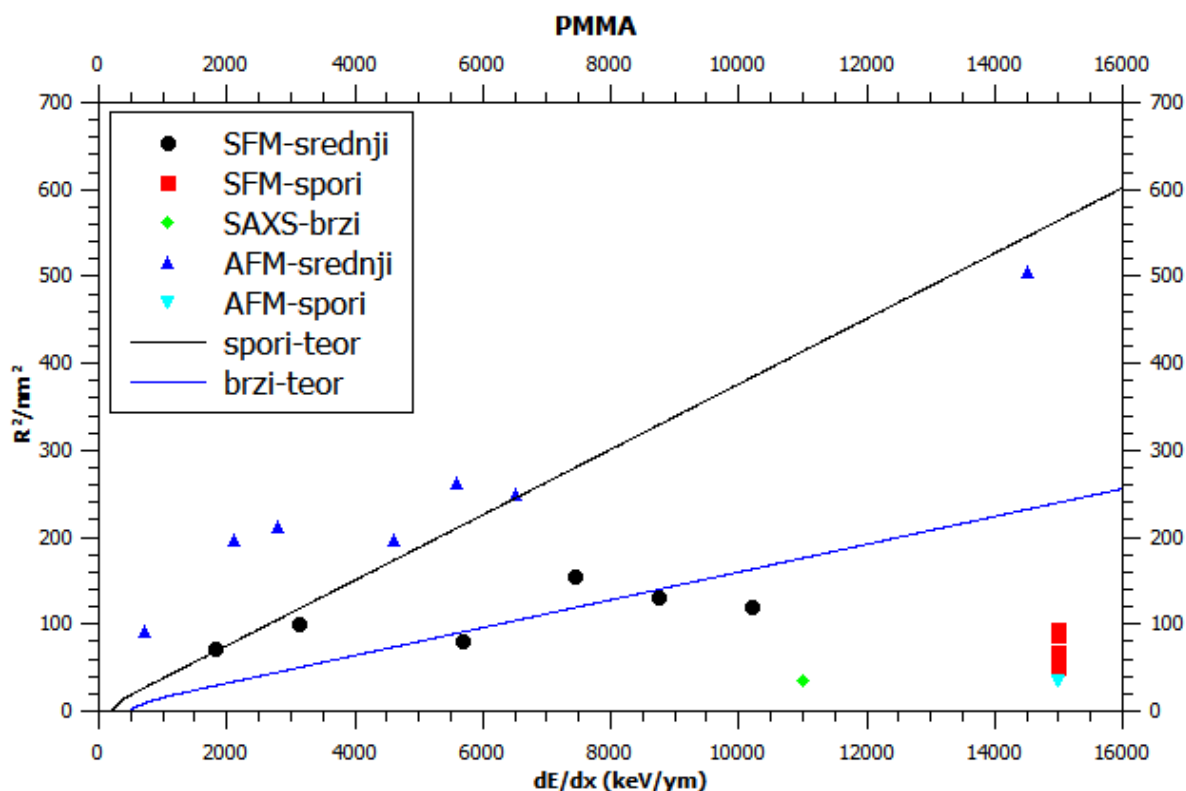
Slika 3.17: Ramanovi spektri neozračenog i  $\text{Ag}^+$  implantiranog PMMA za različite doze zračenja. Pune linije označavaju originalne vrpce, a izlomljene crte dva prilagođena Gaussova vrha za D (lijevi) i G (desni) vrpce implantiranog PMMA pri dozama od  $5 \times 10^{14}$ ,  $1 \times 10^{15}$  i  $5 \times 10^{15} \text{ iona/cm}^2$ . Vidimo pad intenziteta vrhova u ovisnosti o dozi zračenja. [52]



Slika 3.18: Spektar optičke transmitancije za neozračeni i  $Ag^+$  implantirani PMMA u ovisnosti o valnoj duljini za različite doze zračenja. Transmitancija materijala raste za veću valnu duljinu zračenja. Vidi se spuštanje transmitancije u ovisnosti o dozi zračenja, pri čemu za niže doze imamo oštrij saturaciju u ovisnosti o valnoj duljini.



Slika 3.19:  $I_D/I_G$  omjer i % transmitancije za  $Ag^+$  implantirani PMMA u ovisnosti o dozi zračenja. Vidimo skok u omjeru intenziteta za  $1 \times 10^{15} \text{ ioni/cm}^2$  te već ranije uočen pad transmitancije u ovisnosti o dozi zračenja. Uz pomoć ovog i ranije prikazanog Ramanovog spektra može se pretpostavljati specifične ovisnosti  $I_D/I_G = (-126 + 0.033\lambda)[\text{\AA}]/L_a[\text{\AA}]$ , gdje je  $\lambda$  „valna dulina pobuđenja” u angstromima iz Ramanovog spektra,  $L_a$  veličina kristalita odnosno radijusa samog ionskog traga u angstromima, a  $I_D/I_G$  odnos intenziteta dvaju vrhova D i G vrpci. [52]



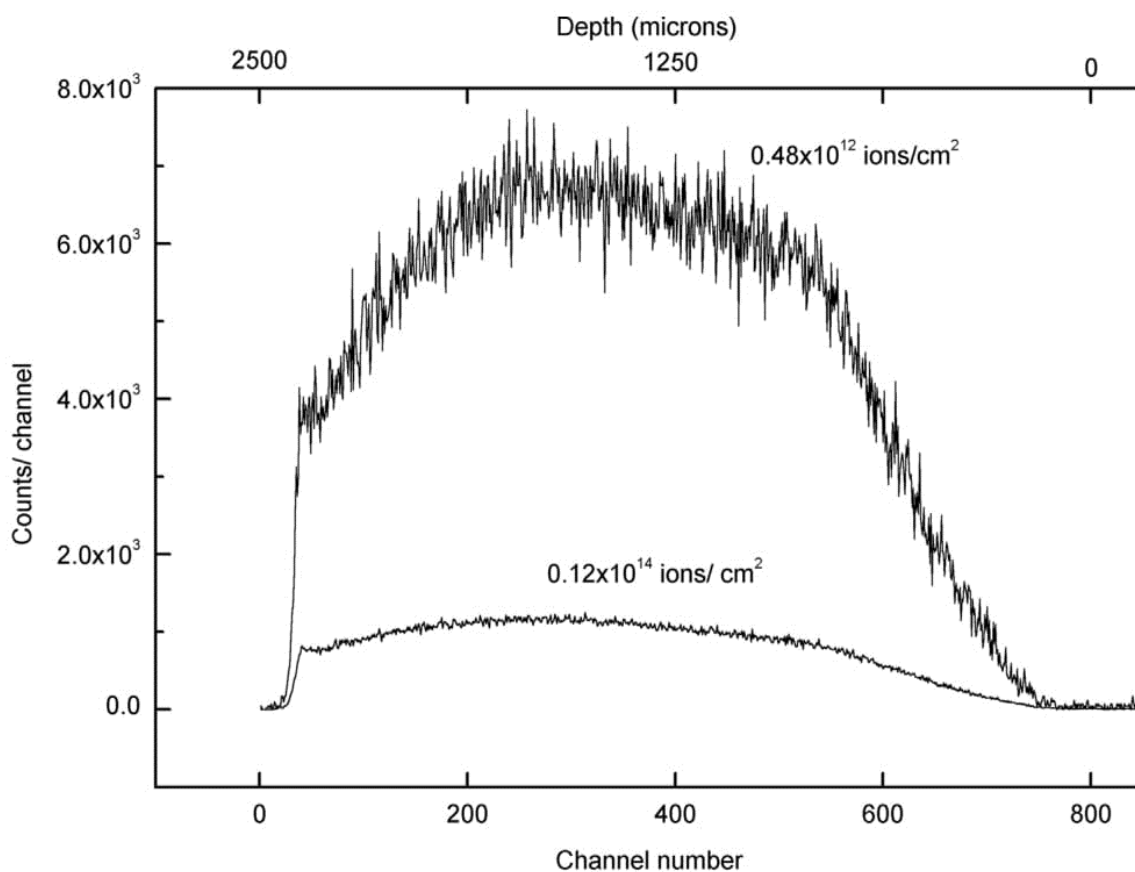
Slika 3.20: Eksperimentalni podaci za PMMA dobiveni iz većeg broja članaka. Na grafu je osim mjerenja s različitim metodama dan i Szenesov model za brze (brzi-teor) i spore (spori-teor) teške ione. [53–57]

### 3.7 PP

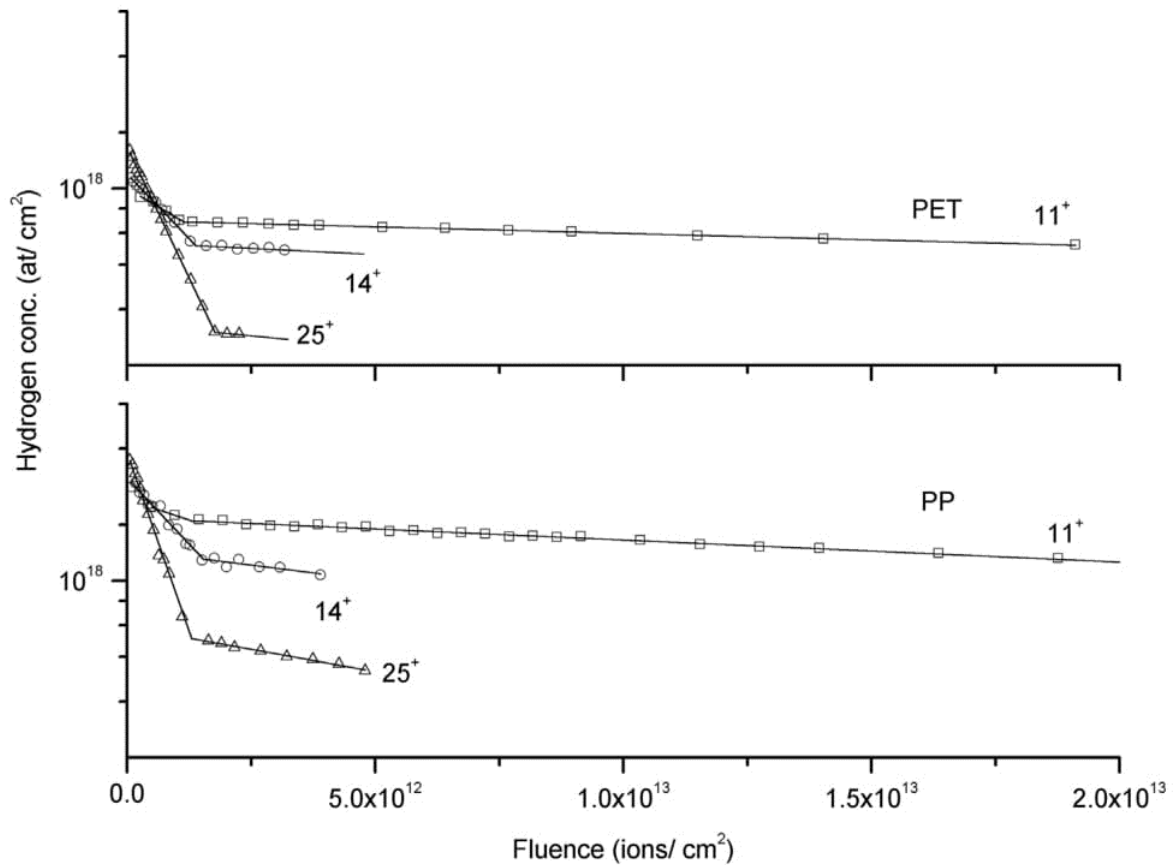
Primjer analize provedene kod dobivanja tragova za ovaj polimer dana je na slikama 3.21-3.23. Sva eksperimentalna istraživanja sprovedena su koristeći 15 UD Pelletron pri Nuclear Science Centre, New Delhi. Ionski snopovi od 130 MeV  $^{107}\text{Ag}$  nabojnih stanja  $11^+$ ,  $14^+$ ,  $25^+$  bombardirali su PP i PET. Korištene polimerske folije imale su debljinu između 6 i 20  $\mu\text{m}$ . Intenziteti snopova kod svih ispitivanja bili su manji od oko  $6.25 \times 10^9 \text{ iona/cm}^2$ . Veličina snopa na uzorku bila je oko  $3 \times 3 \text{ mm}^2$ , a kut nagiba između mete u odnosu na smjer snopa  $15^\circ$ . Čestice odbijene od filma registrirale su se pomoću SSB (silicon surface barrier) detektora sa zonom osiromašenja od 1 mm te pod  $45^\circ$  u odnosu na smjer snopa. Energijska rezolucija korištenog detektora bila je oko 30 keV za 5.48 MeV  $\alpha$  čestice. PP film debljine 26  $\mu\text{m}$  postavljen je ispred detektora kako bi zaustavio sve odbijene čestice osim vodika. Sva ozračivanja

su izvršena na sobnoj temperaturi. [58]

Rezultati prikupljeni iz ovog i drugog članka za ovaj polimer dani su na slici 3.24. [28,58] U ovom slučaju je Szenesov model bio sporedan jer je osnovni cilj bio proučiti ovisnost nabojnog stanja za formiranje traga. Uočila se jaka ovisnost radiusa traga o nabojnom stanju projektila kako je prikazano na slici 2.23. Ioni se ponašaju kao brzi. TEM je dao nešto manje tragove nego mjerenje vodljivosti. Imamo nešto veća odstupanja od modela za TEM. Iz mjerenja se ne može naslutiti ovisnost veličine kvadrata traga o elektronskoj zaustavnoj moći. Iz primjene Szenesova ATSM modela dobilo se je  $S_{et} \approx 240 \text{ keV}/\mu\text{m}$  za spore ione te  $S_{et} \approx 565 \text{ keV}/\mu\text{m}$  za brze ione (Slika 3.24).

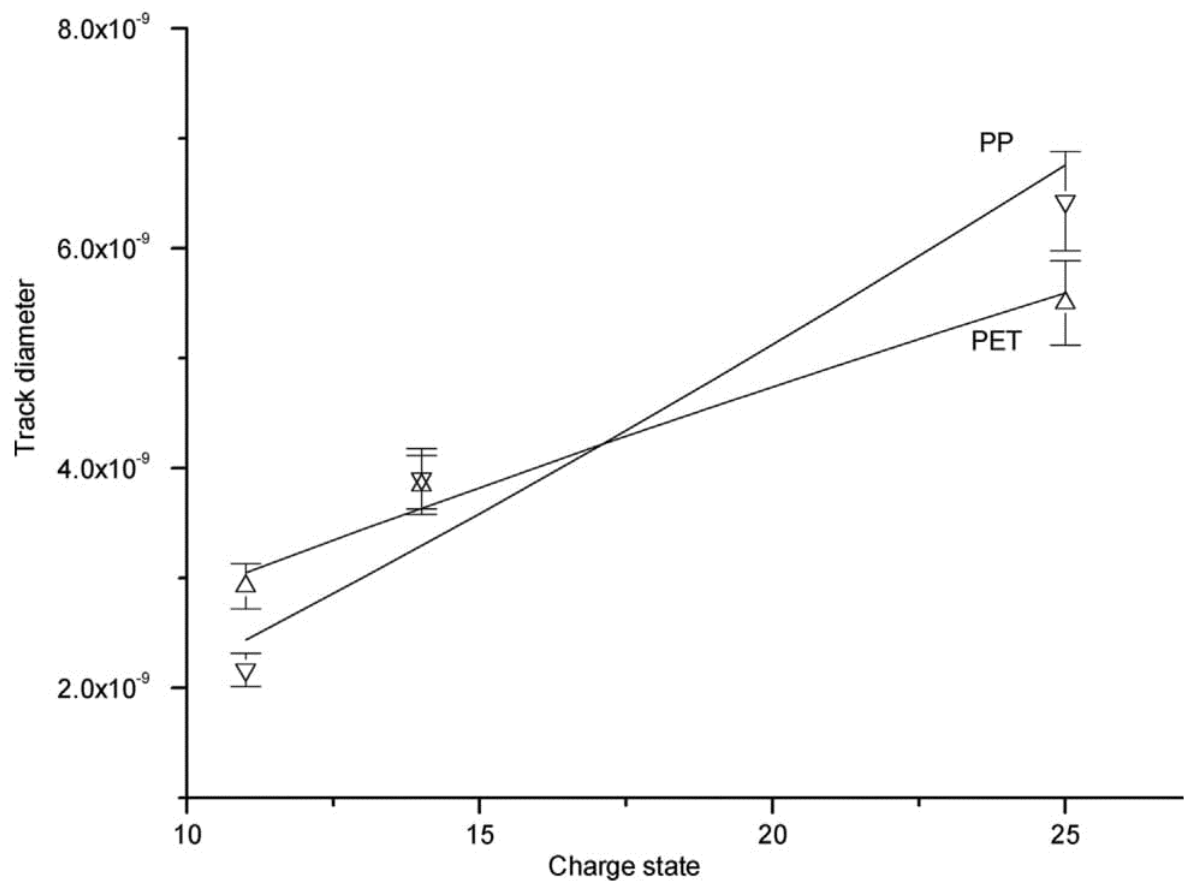


Slika 3.21: Dva tipična spektra koja mjere odboj vodikovih atoma pri dozama od  $0.12 \times 10^{14} \text{ iona/cm}^2$  (donja krivulja) i  $0.48 \times 10^{12} \text{ iona/cm}^2$  (gornja krivulja)  $^{107}\text{Ag}^{11+}$  iona na PP. Vidimo da je za veću primijenjenu dozu srebranih iona doprinos odbijenih vodikovih atoma veći. Vidimo da je između nekih 1.4-1.8 mm u dubini materijala najveći doprinos broju izbačenih vodika. [58]

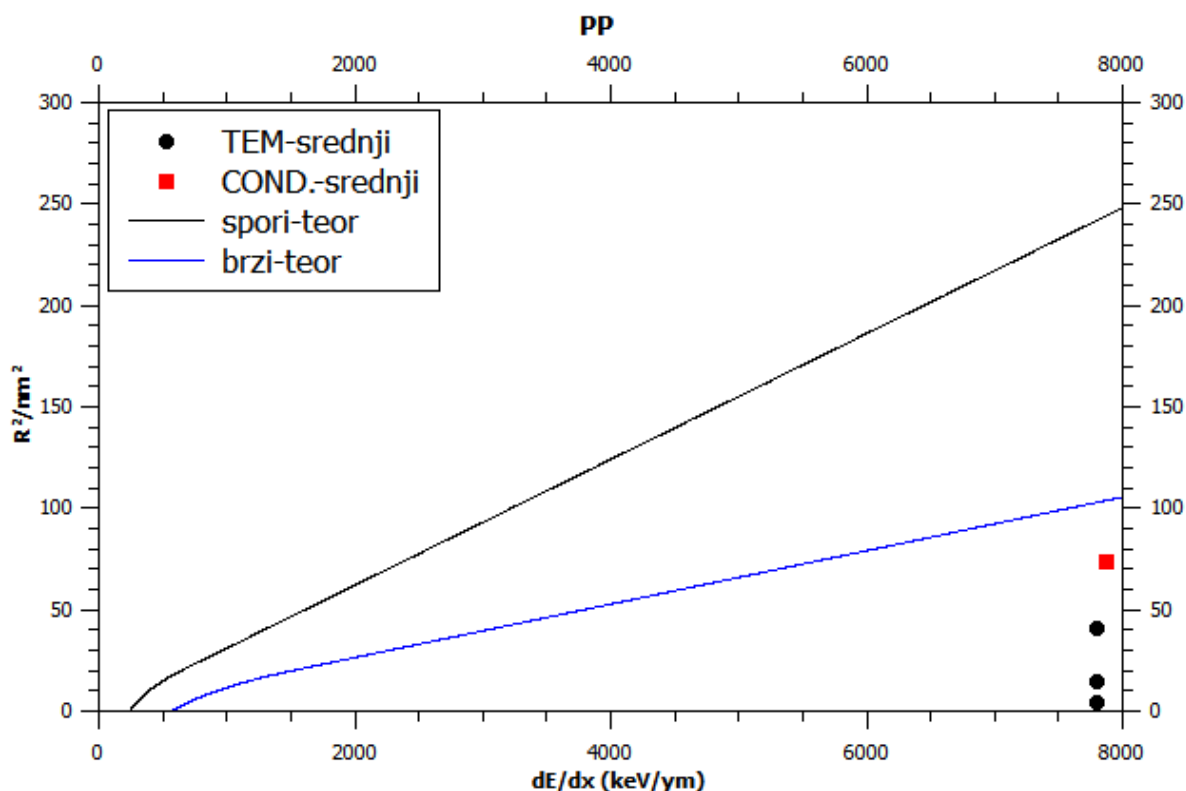


Slika 3.22: Koncentracija vodika (izražena u atomi/ $cm^2$ ) do dubine od  $\approx 100\text{ nm}$  u ovisnosti o dozi zračenja za  $11^+$ ,  $14^+$  i  $25^+$   $^{107}\text{Ag}$  za PP i PET. Vidimo da je koncentracija vodika u materijalima veća za veća nabojna stanja ulaznog iona, odnosno da je količina izbačenog vodika manja. Efekt je izraženiji kod PP nego kod PET. Tome su uzrok  $\text{CH}_3$  skupine prisutne u PP koje su osjetljive na zračenje te veća zaustavna moć iona ( $86.5\text{ MeV/mg/cm}^2$  za PP te  $70.5\text{ MeV/mg/cm}^2$  za PET). Sa slike se dodatno vidi pad vodika u ovisnosti o primijenjenoj dozi zračenja, pri čemu je drugi dio krivulje sa sporijim padom početak preklapanja tragova. Puna linija označava eksponencijalnu prilagodbu na podatke iz koje se određuju dimenzije tragova, ali sada za razliku od PI-a imamo dva zasebna područja prilagodbe s različitim vrijednostima amplitude i udarnog presjeka. Iz prvog dijela određuje se veličina tragova kako nas zanimaju pojedinačni tragovi. [58]





Slika 3.23: Graf ovisnosti promjera traga o nabojnom stanju projektila za PP i PET. Kao što je već ranije napomenuto vidi se veći utjecaj povećanja ionskog naboja na PP nego PET. U svakom slučaju, ovime je dokazano da ionsko stanje utječe na veličinu ionskog traga za površinske slojeve materijala. Eksperimentalna prilagodba na podatke je oblika  $\beta q^m$  gdje je  $q$  nabojno stanje projektila, a parametar  $m$  je određen na 1.25 za PP te 0.741 za PET. Analogna procedura za slojeve na dubini 1-1.5 mm pokazala je neosjetljivost materijala na nabojno stanje. [58]



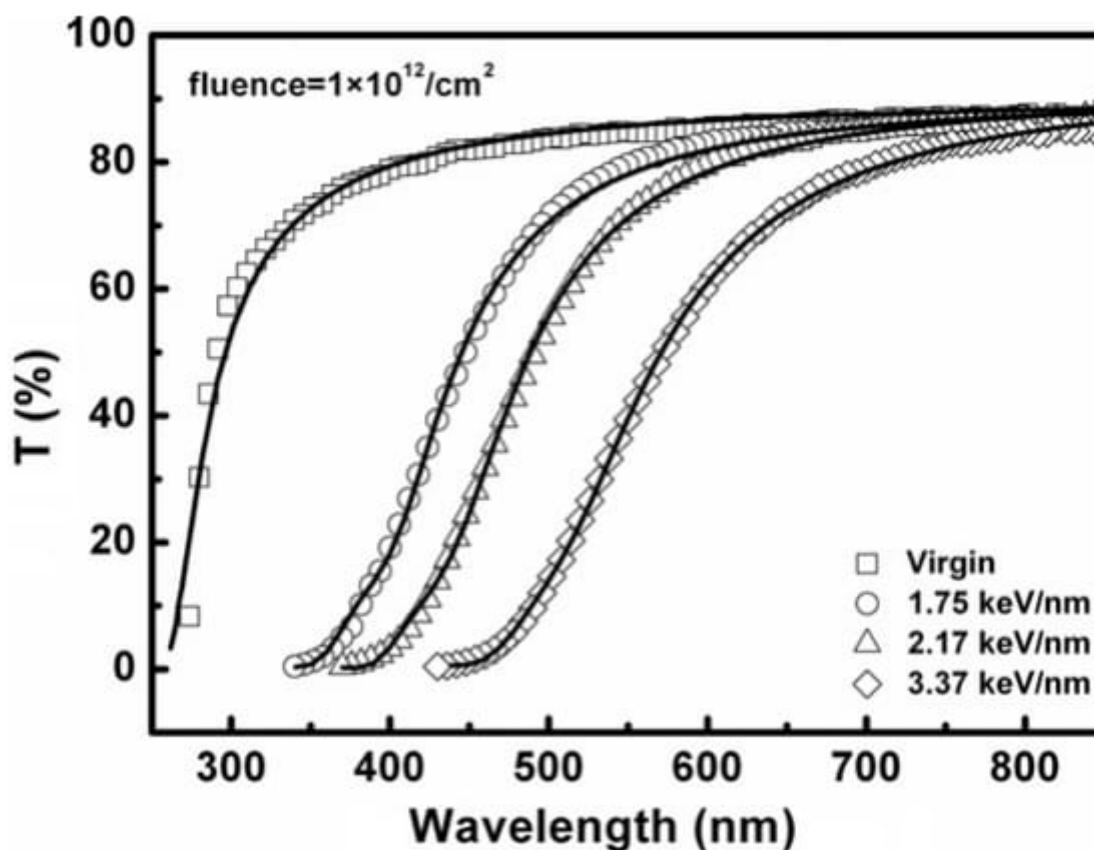
Slika 3.24: Eksperimentalni podaci za PP dobiveni iz većeg broja članaka. Na grafu je osim mjerenja s različitim metodama dan i Szenesov model za brze (brzi-teor) i spore (spori-teor) teške ione. [28, 58]

### 3.8 PS

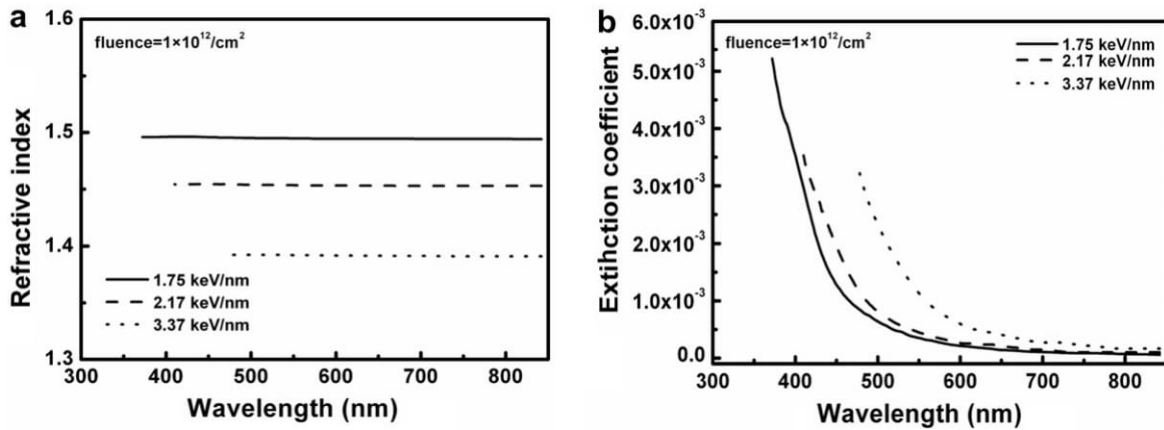
Primjer analize provedene kod dobivanja tragova za ovaj polimer dana je na slikama 3.25-3.27. Uzorci PS bilo su komercijalno dostupni, gustoće su oko  $1.06 \text{ g/cm}^3$  te debljine od oko  $53 \mu\text{m}$ . Više od 10 komada PS filmova postavilo se zajedno te se krenulo s ozračivanjem, u vakuumu, okomito na površine uzoraka, pomoću brzih Fe iona, dozom od  $10^{12} \text{ ione/cm}^2$ . Ozračivanja su sprovedena na radijacijskom terminalu postrojenja za istraživanje pomoću teških iona u Lanzhou (HIRFL). Tokom ozračivanja tok snopa je ograničen na  $2 \times 10^8 \text{ /cm}^2/\text{s}$  kako bi se izbjeglo dodatno zagrijavanje uzoraka. Doza je provjeravana kontinuirano mjereći emisiju sekundarnih elektrona induciranih prolaskom iona kroz  $8 \mu\text{m}$  debeli sloj Al/Al/Al folija ispred uzorka te kalibrirana Faradayevom čašicom. Energija iona po prolasku folija procijenjena je na oko 1.157 GeV. Ozračeni PS filmovi proučavali su se UV-vidljivom

spektroskopijom nakon što su odležali nekoliko mjeseci u sobnim uvjetima. Od svih, samo folije kroz koje su prošli ioni, su odabrane za analizu kako bi se izbjegli bilo kakvi implantacijski efekti. UV-vidljivi podaci spektara su prikupljeni Hitachi U-3010 spektrofotometrom u transmisijском načinu. Raspon valnih duljina je 190-900 nm. Sva mjerenja obavljena su na sobnoj temperaturi. [59]

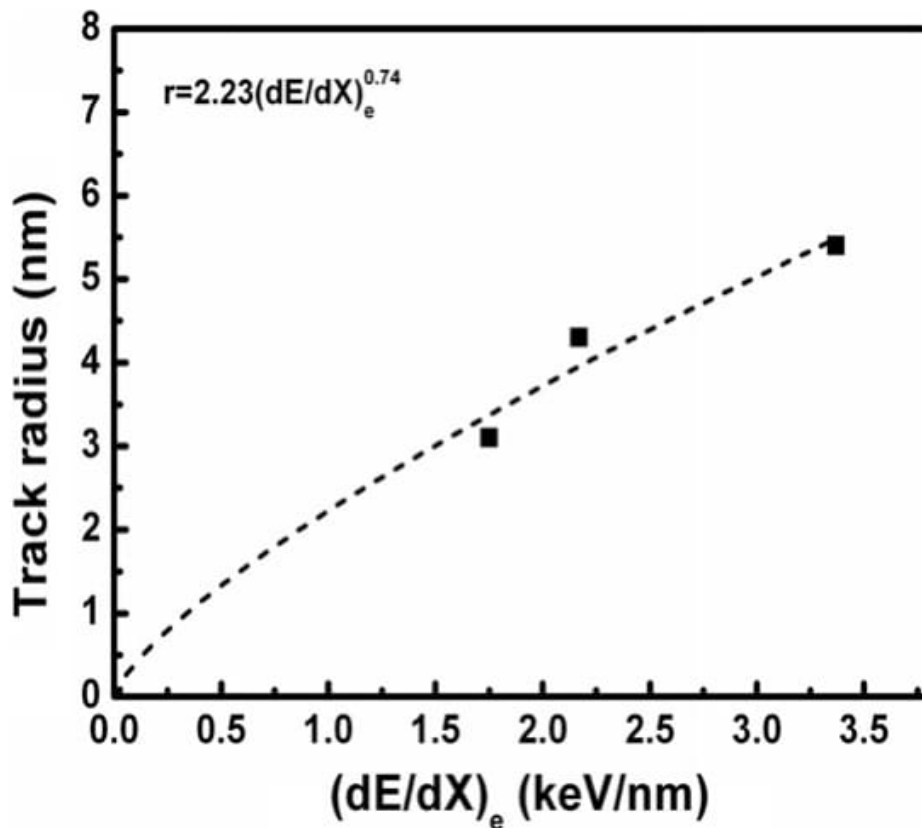
Rezultati prikupljeni iz ovog i drugih članaka za ovaj polimer dani su na slici 3.28. [59–64] Uočeno je dobro slaganje sa Szenesovim analitičkim modelom termalnog vala. Korištene tehnike daju različite vrijednosti tragova gdje je posebno zanimljivo uočiti kako se spori ioni kod AFM-a ponašaju u nekim slučajevima kao brzi, a drugdje opet kao spori. Dana je i vlastita eksperimentalna prilagodba (brzi-exp) na podatke za brze ione s tim da su se u nedostatku boljih podataka za brze uzeli brzi i spori ioni te eksperimentalna prilagodba za spore ione (spori-exp). Tragovi izmjereni tehnikama AFM i XRD/DSC daju nešto veće vrijednosti pri čemu se spori ioni kod AFM mjerenja ponašaju polovično kao brzi i kao spori. Nanoindenter (mjerenja tvrdoće) i UV/VIS mjerenja daju nešto manje tragove. Vidi se opći linearni trend povećanja vrijednosti kvadrata radijusa traga o elektronskoj zaustavnoj moći. Iz primjene Szenesova ATSM modela dobilo se je  $S_{et} \approx 324 \text{ keV}/\mu\text{m}$  za spore ione te  $S_{et} \approx 763 \text{ keV}/\mu\text{m}$  za brze ione. Eksperimentalnom prilagodbom na podatke za brze ione dobiveno je slijedeće:  $S_{et} \approx 539 \text{ keV}/\mu\text{m}$ , gdje je  $g = 0.19 \pm 0.02$ , a  $a(0) = 4 \text{ nm}$  što je blizu Szenesovim vrijednostima za brze teške ione  $g=0.17$  i  $a(0)=4.5 \text{ nm}$ , dok je eksperimentalnom prilagodbom na podatke za spore ione dobiveno:  $S_{et} \approx 1147 \text{ keV}/\mu\text{m}$ , gdje je  $g = 0.7 \pm 0.2$ , a  $a(0) = 11.2 \text{ nm}$  što se znatno razlikuje od Szenesovih vrijednosti za spore teške ione  $g=0.4$  i  $a(0)=4.5 \text{ nm}$  (Slika 3.28).



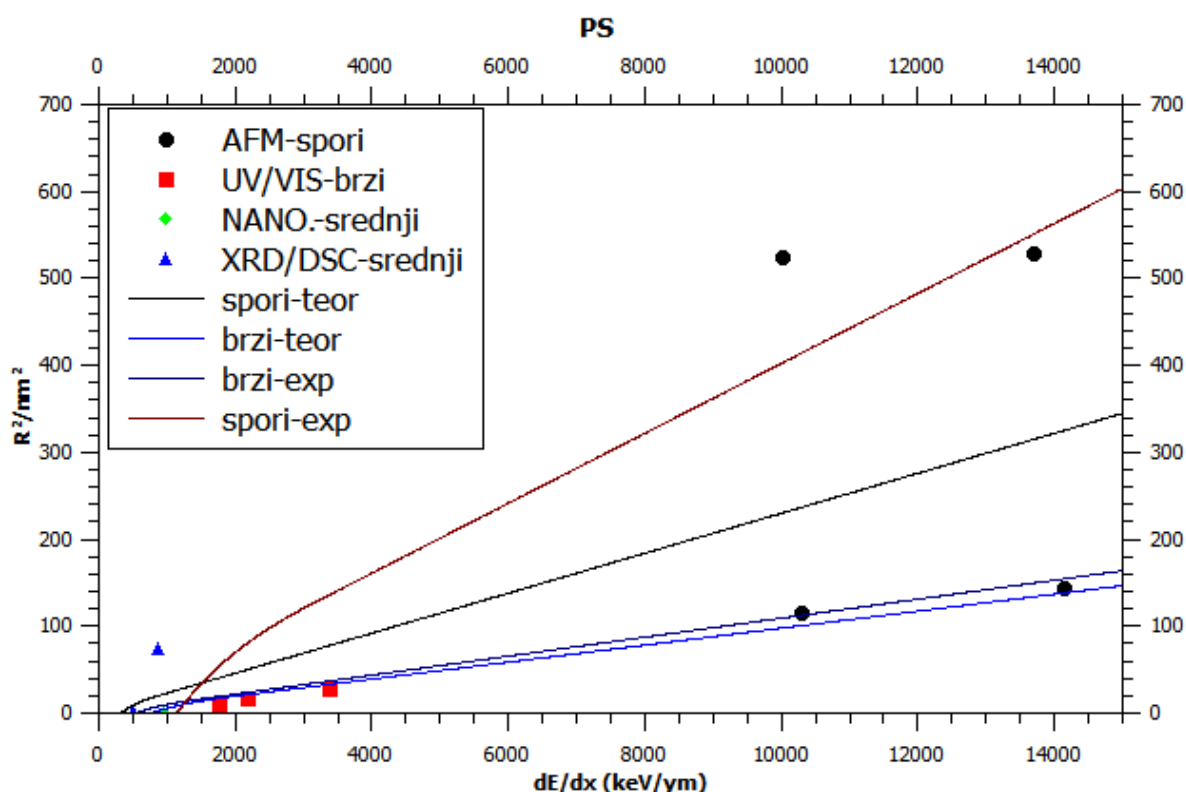
Slika 3.25: UV-vidljivi spektar neozračenog i ozračenog PS s ionima Fe pri dozi od  $1 \times 10^{12} \text{ iona/cm}^2$  za različite vrijednosti elektronske zaustavne moći. Pune linije su teorijska prilagodba pomoću tzv. „multi Lorentz funkcija”. Vidimo dobro slaganje eksperimentalnih podataka s teorijskim predviđanjem. Različite vrijednosti zaustavne moći ostvarile su se postepenom karbonizacijom materijala po ozračivanju. Na grafu vidimo opće smanjenje transmisije za veću zaustavnu moć iona uz sporiju saturaciju za veće vrijednosti valne duljine. [59]



Slika 3.26: Refrakcijski indeksi (a) i ekstinkcijski koeficijenti (b) neozračenog i ozračenog PS s 1.157 GeV Fe ionima kao funkcija valne duljine za različite elektronske zaustavne moći iona: 1.75, 2.17 i 3.37 keV/nm. Doza zračenja je  $1 \times 10^{12} \text{ iona/cm}^2$ . Vidimo da su refrakcijski indeksi neovisni o valnoj duljini dok se ekstinkcijski naglo smanjuju. Ovi koeficijenti korišteni su kod analize veličine tragova. [59]



Slika 3.27: Radijusi tragova određeni iz tzv. efektivne teorije medija (eng. effective medium theory) s 1.157 GeV Fe ionom za ozračivanje PS-a na različitim vrijednostima elektronske zaustavne moći. U gornjem lijevom kutu dana je eksperimentalna prilagodba na podatke. Vidimo povećanje ionskih tragova s elektronskom zaustavnom moći. [59]



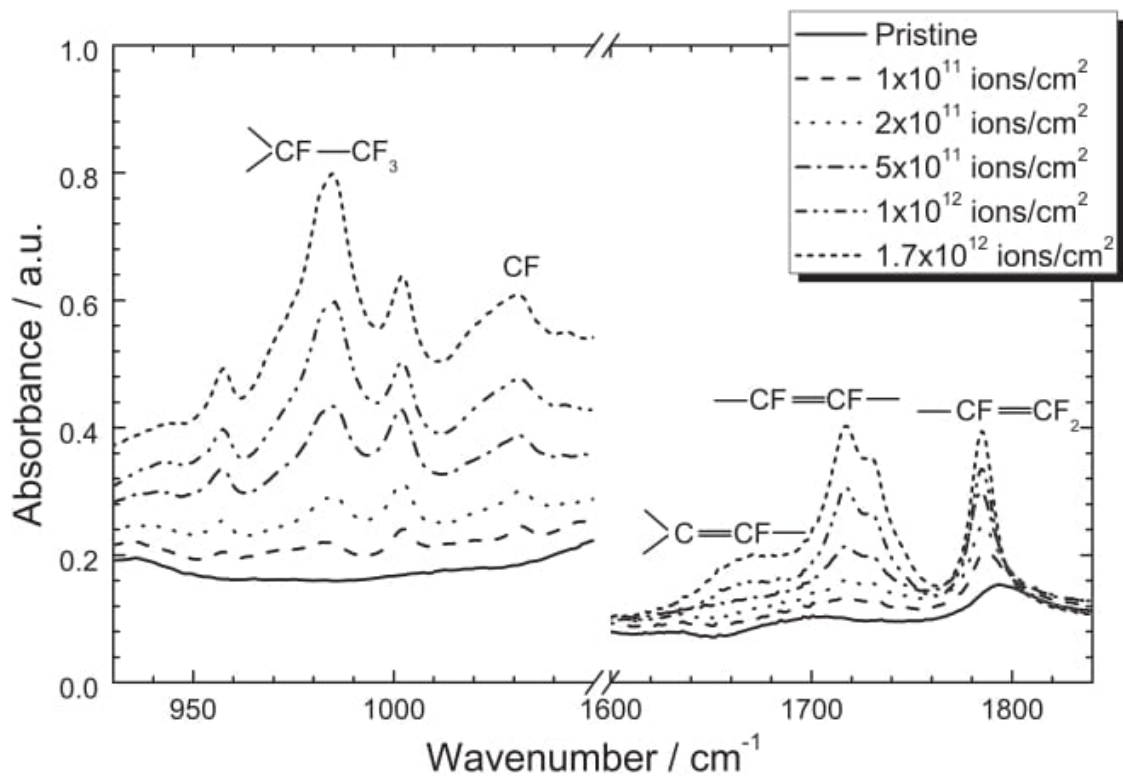
Slika 3.28: Eksperimentalni podaci za PS dobiveni iz većeg broja članaka. Na grafu je osim mjerenja različitim metodama dan i Szenesov model za brze (brzi-teor) i spore (spori-teor) teške ione. Dana je i vlastita eksperimentalna prilagodba (brzi-exp) na podatke za brze ione te eksperimentalna prilagodba za spore ione (spori-exp). [59–64]

### 3.9 PTFE

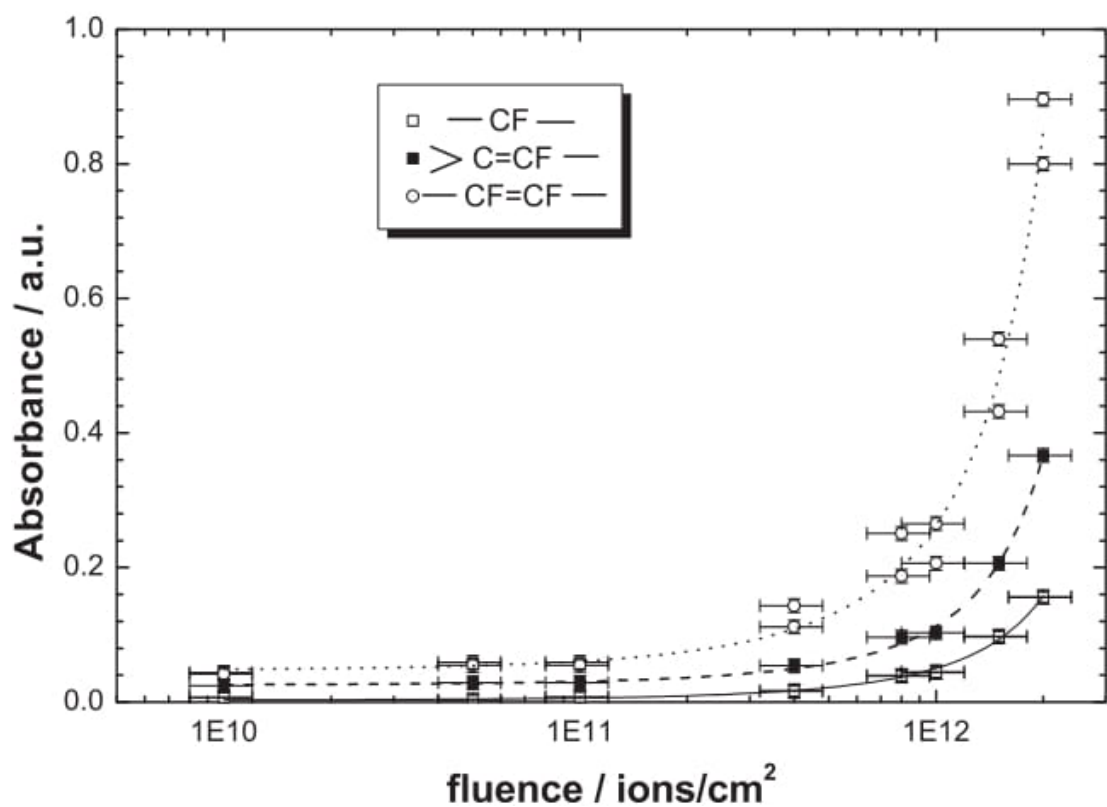
Primjer analize provedene kod dobivanja tragova za ovaj polimer dana je na slikama 3.29-3.30. PTFE filmovi debljina 25, 50 i 100  $\mu\text{m}$  (Enflo Canada Ltd.) ozračivani su okomito na površinu na sobnoj temperaturi s Xe, Au i U ionima energija od 0.9 do 1.5 GeV-a i doza između  $10^8$  i  $10^{13}$   $\text{iona}/\text{cm}^2$  akceleratorom UNILAC pri GSI, Darmstadt, Njemačka. Doza je mjerena praćenjem signala iz Al folije koja je emitirala sekundarne elektrone te se nalazila ispred uzoraka, a kalibrirana je Faradayevom čašicom (preciznost  $\sim 20\%$ ). Analiza uzoraka izvršena je tokom i po ozračivanju. Novi postav na M3 snopovskoj liniji na GSI-u omogućio je in situ infra-crvenu spektroskopiju (FTIR) korištenu za analizu jedog uzorka ozračenog različitim

ionskim dozama. Za FTIR mjerenja korišten je NICOLET 6700 FT-IR spektrometar proizvođača ThermoFisher Scientific u rasponu  $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ , rezolucije  $2\text{ cm}^{-1}$ . Sprovedena su i dodatna mjerenja drugim tehnikama. [65]

Rezultati prikupljeni iz ovog i drugih članaka za ovaj polimer dani su na slici 3.31. [65–67] Mjerenja prate trend zadan Szenesovim analitičkim modelom termalnog vala, uz nešto veće, no više manje konstantne iznose odstupanja. Svi ioni se ponašaju kao brzi. Primijenjene eksperimentalne tehnike prosječno daju različite rezultate. SAXS i AFM daju nešto veće tragove uz napomenu da se AFM srednje brzi ioni ponašaju kao brzi. FTIR mjerenja daju nešto manje tragove s tim da se spori ioni ponašaju poput brzih. Vidimo opći trend linearnog povećanja kvadrata traga s elektronskom zaustavnom moći iona. Iz primjene Szenesova ATSM modela dobilo se je  $S_{et} \approx 793\text{ keV}/\mu\text{m}$  za spore ione te  $S_{et} \approx 1867\text{ keV}/\mu\text{m}$  za brze ione (Slika 3.31).

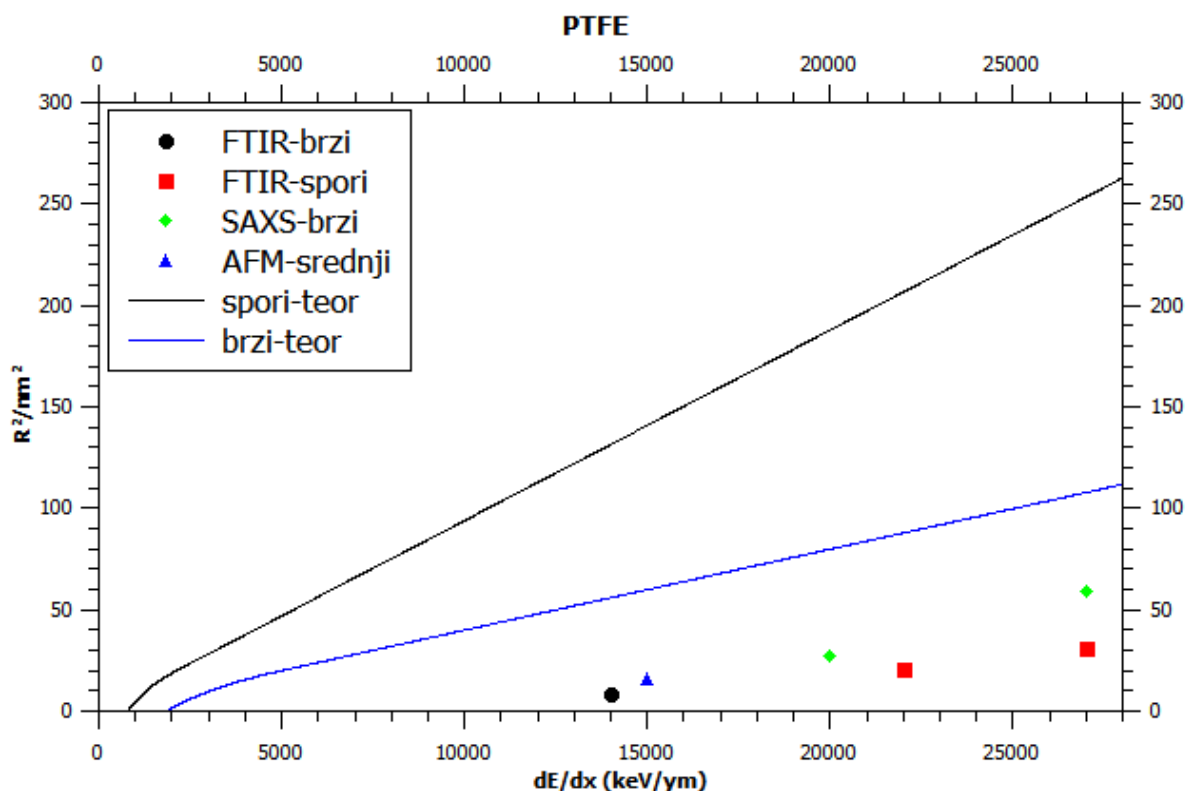


Slika 3.29: FTIR spektar neozračenog i ozračenog PTFE filma za različite doze zračenja s  $0.9\text{ GeV}$  Au ionom u ovisnosti o valnom broju. Označene su nove IR apsorpcijske vrpce uočene po ozračivanju folije. Vidimo porast apsorpcije s dozom zračenja, a porast ponajviše utječe na karakteristične vrhove različitih skupina. [65]



Slika 3.30: Eksponencijalna prilagodba apsorbancije u ovisnosti o dozi zračenja nekih od novih kemijskih grupa u PTFE za filmove ozračene 1.3 GeV U snopom. Eksponencijalna prilagodba slična je već napomenutoj kod PI. Vidimo nagli porast apsorbancije iznad doze od  $1 \times 10^{11} \text{ ioni/cm}^2$  dok je do tad približno konstantna. Različite kemijske skupine pokazuju različitu inicijalnu apsorbanciju i stopu porasta. [65]





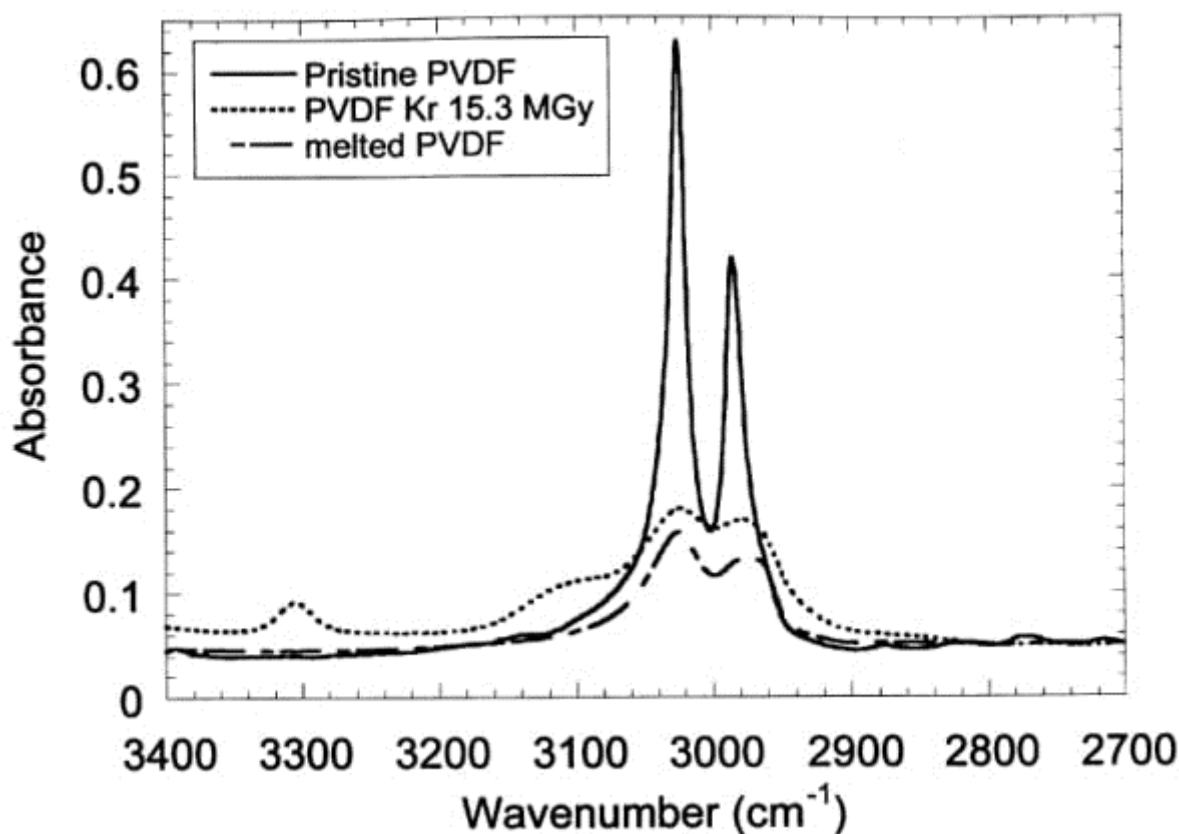
Slika 3.31: Eksperimentalni podaci za PTFE dobiveni iz većeg broja članaka. Na grafu je osim mjerenja s različitim metodama dan i Szenesov model za brze (brzi-teor) i spore (spori-teor) teške ione. [65–67]

### 3.10 PVDF

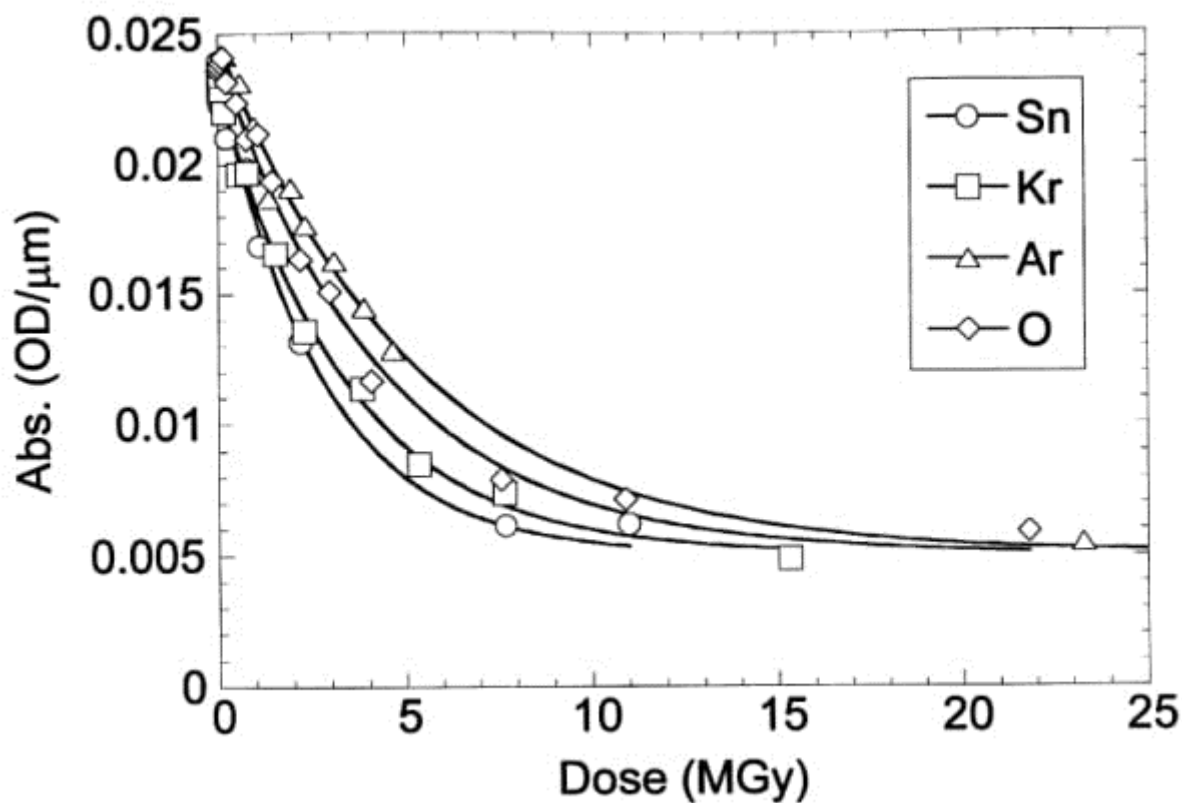
Primjer analize provedene kod dobivanja tragova za ovaj polimer dana je na slikama 3.32-3.34. Ozračivao se 25  $\mu\text{m}$  deo film  $\alpha$ PVDF proizvrđen od tvrtke Solvay iz Belgije. Polimer ima kristaliničnost od 55 % te gustoću od 1.77  $\text{g}/\text{cm}^3$ . Ozračivanja su sprovedena pri GANIL. Caen, Francuska. Ionski snop je skenirao vertikalno i horizontalno. Korišten je 40 mm širok kružni prozor kako bi se postvario uniforman snop širine 50 mm. Snop udara okomito na plohe stakla i uzorka. Ozračivanja su vršena ili pod vakuumom ili pod atmosferom helija, na sobnoj temperaturi s više iona koji variraju od O do Sn, u režimu elektronske zaustavne moći  $(dE/dx)_e$ . Filmovi su se po ozračivanju čuvali na -20 °C. FTIR analiza obavila se s rezolucijom od 2  $\text{cm}^{-1}$ . Svi spektri snimani su pod Brewsterovim kutem od 55°. Spektri su po potrebi normalizirani na 1  $\mu\text{m}$  deo film i/ili odbijeni od neozračenog PVDF uzorka. Absorbancije su

uzete kao maksimumi karakterističnih vrhova. [68]

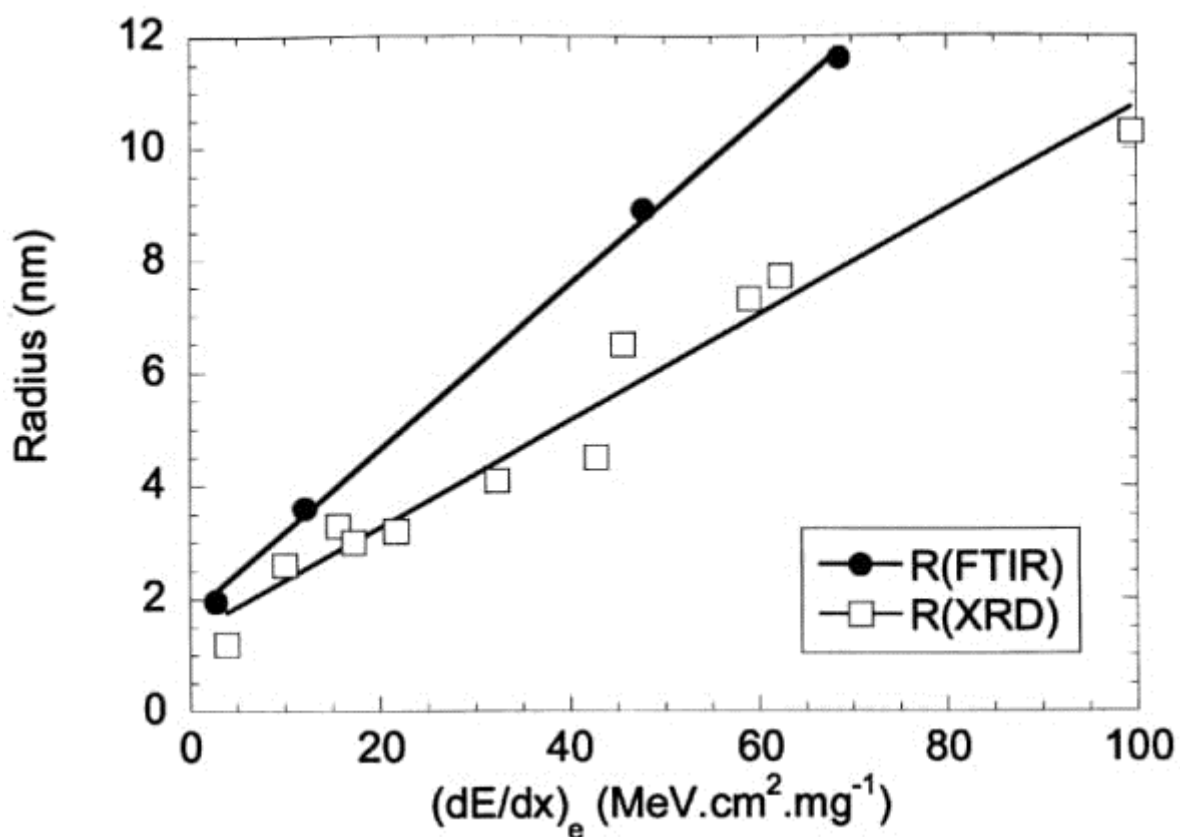
Rezultati prikupljeni iz ovog i ostalih članaka za ovaj polimer dani su na slici 3.35. [68–72] Uočeno je dobro slaganje sa Szenesovim analitičkim modelom termalnog vala, uz određena odstupanja. Primijenjene eksperimentalne tehnike prosječno daju različite rezultate. Za analizu sporim ionima nije bilo dovoljno eksperimentalnih podataka kako se spori ioni ponašaju sličnije brzim. Tragovi izmjereni tehnikom depolarizacije daju najveće vrijednosti. Potom slijedi FTIR i SEM, a naposljetku su tu XRD i DSC. Vidi se opći linearni trend povećanja vrijednosti kvadrata radijusa traga o elektronskoj zaustavnoj moći. Iz primjene Szenesova ATSM modela dobilo se je  $S_{et} \approx 320 \text{ keV}/\mu\text{m}$  za spore ione te  $S_{et} \approx 753 \text{ keV}/\mu\text{m}$  za brze ione. Eksperimentalnom prilagodbom na podatke za brze ione dobiveno je slijedeće:  $S_{et} \approx 152 \text{ keV}/\mu\text{m}$ , gdje je  $g = 0.24 \pm 0.02$ , a  $a(0) = 2.4 \pm 0.6 \text{ nm}$  što se razlikuje od Szenesovih vrijednosti za brze teške ione  $g=0.17$  i  $a(0)=4.5 \text{ nm}$  (Slika 3.35). Na slikama 3.36 i 3.37. dana je izdvojena analiza za XRD i depolarizacijsku tehniku. Eksperimentalnom prilagodbom na podatke za ove tehnike dobiveni su slijedeći parametri: za XRD imamo  $S_{et} \approx 542 \text{ keV}/\mu\text{m}$ , gdje je  $g = 0.22 \pm 0.02$ ,  $a(0) = 2.4 \text{ nm}$ , a za depolarizaciju  $S_{et} \approx 3860 \pm 28 \text{ keV}/\mu\text{m}$ , gdje je  $g = 0.21 \pm 0.03$ ,  $a(0) = 11.8 \pm 0.8 \text{ nm}$ .



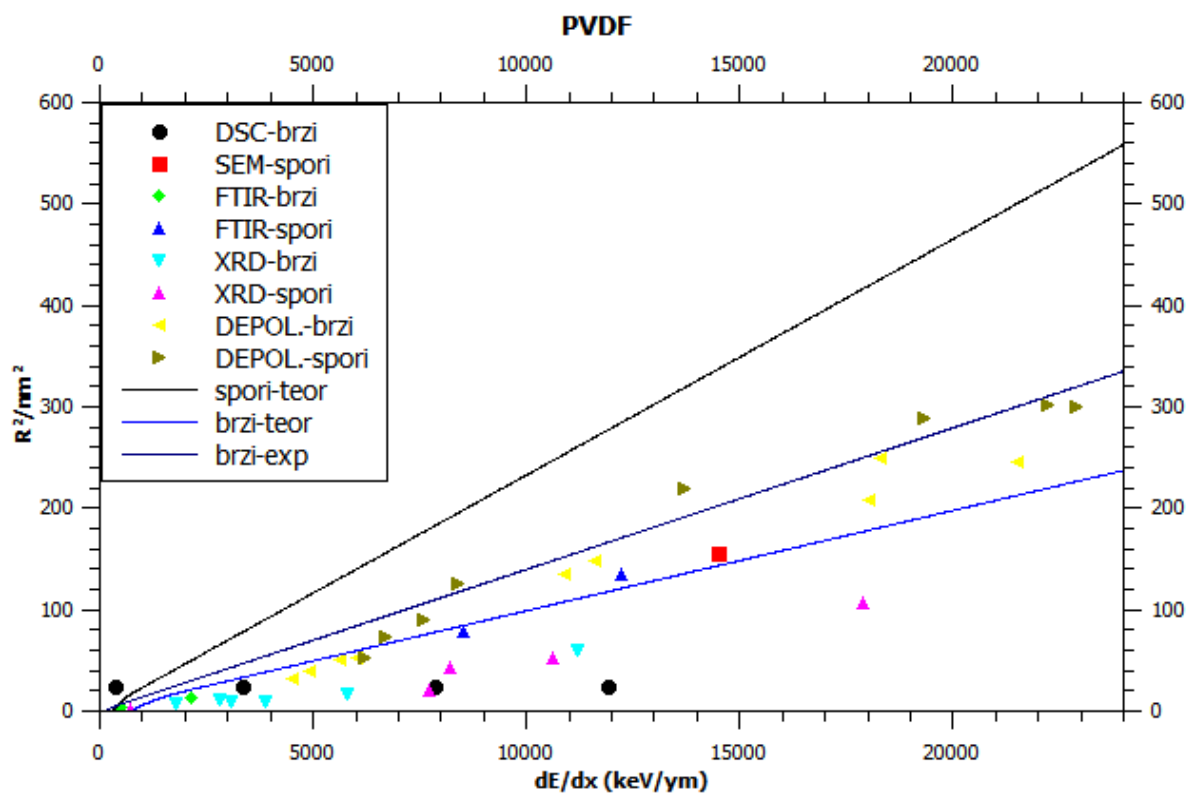
Slika 3.32: FTIR spektar apsorbancije u ovisnosti o valnom broju za područje jednovrpnih vibracija istezanja ( $3400\text{--}2700\text{ cm}^{-1}$ ) za neozračeni PVDF, PVDF ozračen ionima Kr dozom od  $15.3\text{ MGy}$  te taljeni PVDF. Asimetrične i simetrične vibracije istezanja  $\text{CH}_2$  grupa nalaze se na  $3025\text{ cm}^{-1}$  i  $2985\text{ cm}^{-1}$ . Alkinska vibracija istezanja  $\text{CH}$  locirana je na  $3304\text{ cm}^{-1}$ . Vidimo da je za neozračeni PVDF najveća apsorbancija za karakteristične vrhove dok je najmanja za taljeni. PVDF ozračen ionima Kr pokazuje dosta široki vrh i ima opće povećanu apsorbanciju. [68]



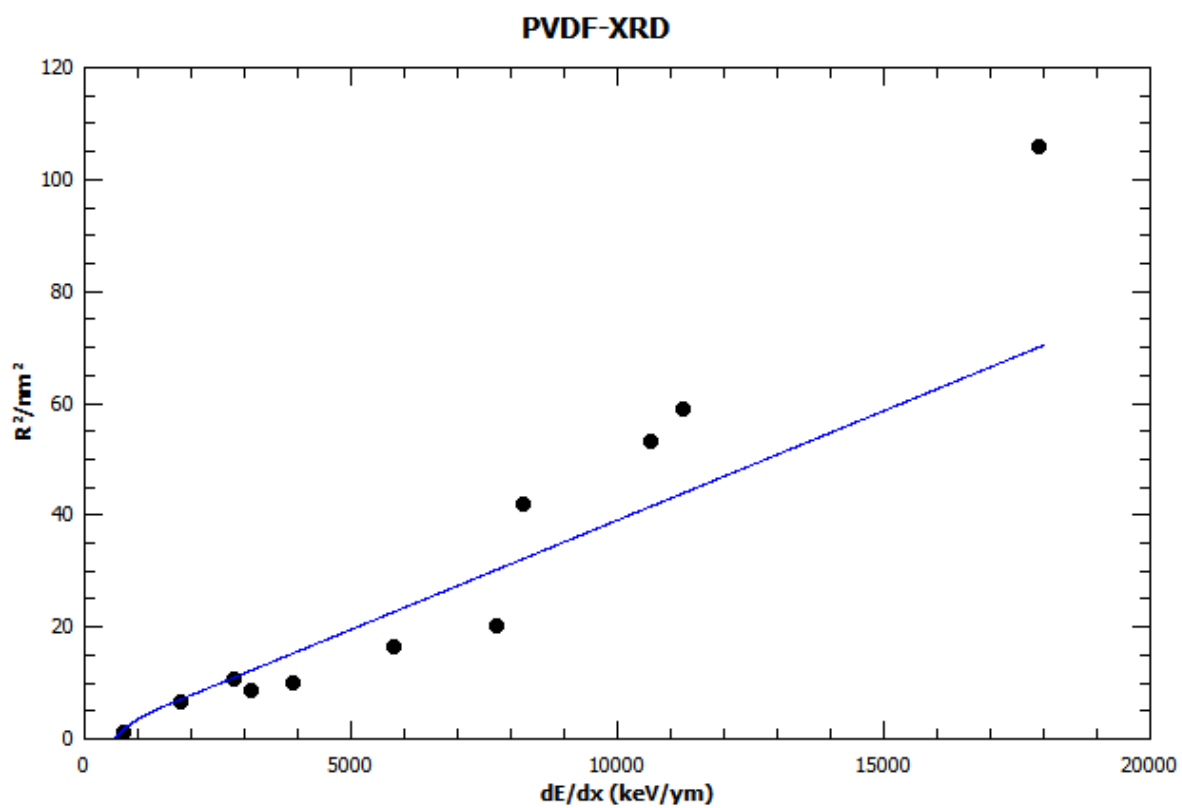
Slika 3.33: Graf utjecaja tipa iona za evoluciju intenziteta  $CH_2$  asimetričnih vibracija istezanja ( $3025\text{ cm}^{-1}$ ) kao funkcija apsorbirane doze. Spektri su normalizirani na  $1\text{ }\mu\text{m}$  debeo film. Vidimo da absorbancija naglo opada s dozom zračenja, prosječno je najveća za Ar, pa slijedi O, Kr i naposljetku Sn. Koristeći standardnu eksponencijalnu prilagodbu za cilindrične tragove kao kod PI možemo odrediti veličinu tragova za svaku vrpču i svaki ion. [68]



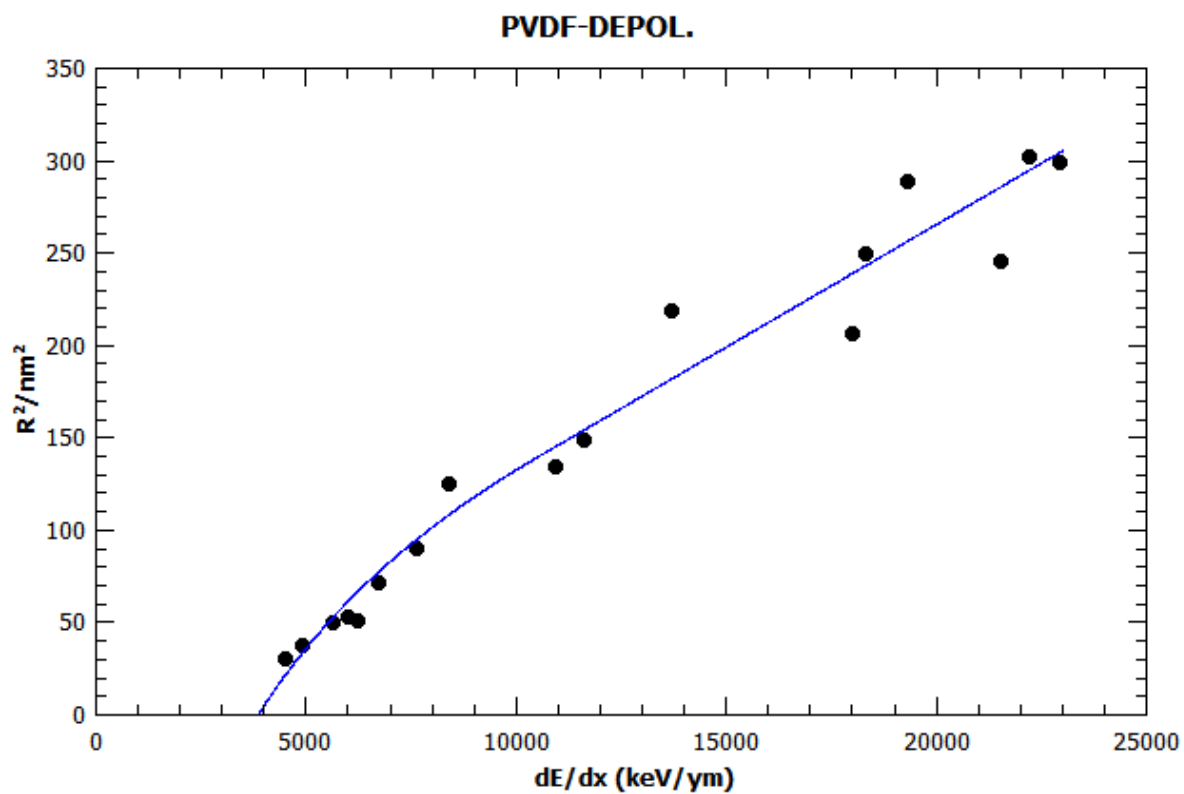
Slika 3.34: Grafički prikaz radijusa tragova u ovisnosti o elektronskoj zaustavnoj moći iona. Vidimo povećanje amorfizacijskog radijusa za povećanje elektronske zaustavne moći. Vrijednosti dobivene FTIR mjerenjima su srednje vrijednosti određene na četiri kristalne vrpce i dvije vrpce istezanja  $CH_2$  grupa. Vidimo i mjerenja iz drugog članka dobivena difrakcijom X zraka ikoja uz nešto manji nagib pravca prate sličnu ovisnost. [68]



Slika 3.35: Eksperimentalni podaci za PVDF dobiveni iz većeg broja članaka. Na grafu je osim mjerenja različitim metodama dan i Szenesov model za brze (brzi-teor) i spore (spori-teor) teške ione te vlastita eksperimentalna prilagodba (brzi-exp) na podatke za brze ione. [68–72]



Slika 3.36: Zasebna analiza provedena za XRD mjerenja. Uz mjerenja na slici je dana i eksperimentalna prilagodba.



Slika 3.37: Zasebna analiza provedena za depolarizacijska mjerenja. Uz mjerenja na slici je dana i eksperimentalna prilagodba.



## 4 Zaključak

Sveukupni prikupljeni eksperimentalni podaci iz internet baze znanstvenih radova „Web of Science” [1] u veziji 5.28 dali su vrlo zadovoljavajuće rezultate kako količinom pronađenog materijala tako i odgovaranju zahtjevima pretrage. Za pretraživane polimere: CN, CR-39 ili PADC, PC, PE, PEEK, PET, PI, PMMA, PP, PS, PTFE, PVC i PVDF tražio se podatak o dimenzijama latentnih ionskih tragova iniciranih zračenjem brzih teških iona (eng. swift heavy ions). Za sve polimere osim PEEK i PVC pronašli su se barem nekakvi podaci. Za CN nije pronađen dovoljan broj podataka za analizu.

Tragovi u traženim polimerima proučavali su se vrlo raznolikim metodama: FTIR, Ramanova spektroskopija, jetkanje, DSC, XRD, SANS, SAXS, optička/UV spektroskopija, mjerenje vodljivosti (konduktometrija), TEM, SEM, SFM/AFM. U okviru ovog rada obrađene su i neke druge dodatne, ali „sporedne”, eksperimentalne tehnike. One su ili manje važne u okviru teme ili vrlo specializirane/ograničene ili varijante prethodno već navedenih metoda.

Model, za koji se je unaprijed pretpostavilo da vrijedi, i uz pomoć koga se se interpretirali eksperimentalni podaci o ionskim tragovima u polimerima, jest analitički model termalnog vala (analytical thermal spike model, ATSM) [2]. On predstavlja model širenja amorfizacije po udaru brzog teškog iona u materijal, a pokazao se univerzalan i primijenjiv u najširem spektru materijala kako izolatorskih tako i poluvodičkih. Taj model je dokazao svoju ispravnost i unutar opsega ovog rada. Usprkos odstupanjima, koji su posljedica različitih metoda i načina mjerenja, dobiveni podaci slijede trendove predviđene modelom.

Glavni trend je povećanje kvadrata radijusa ionskog traga o linearnoj elektronskoj zaustavnog moći iona. Različite tehnike su rezultirale različitim prosječnim veličinama tragova. Tako je AFM/SFM metoda gotovo uvijek davala najveće tragove koji su posljedica načina mjerenja. Takvo mjerenje je ograničeno širinom vrha pretražne glave nosača te može nešto reći samo za strukture sumjerljive ili veće od nje (slično kao kod difrakcije zračenjem). Najmanje tragove u prosjeku daje XRD, barem u okviru polimera PVDF kod kojega se značajnije primijenjivala difrakcija X zraka. Nešto veće tragove od XRD-a ima TEM, a još veće ima UV-vidljiva spektrosko-

pija, SEM, mjerenje vodljivosti (konduktometrija), FTIR i SAXS. Od dodatnih tehnika tu se ističe depolarizacijska metoda koja kod PVDF daje najveće tragove, pa je tako osim AFM-a metoda s najvećim tragovima.

Redovita pojava kod prisutnih podataka jest da su se ioni često ponašali kao brzi neovisno u kojem su režimu brzine, iako naravno postoje i slučajevi s drugačijim ponašanjem (npr. srednje brzi ioni sa sva tri svojstva brzine, srednje brzi kao spori te spori kao brzi). To bi moglo upućivati da je možda potrebno modificirati Szenesov model za spore i brze ione. Sugerira se da bi možda bilo bolje odabrati  $< 0.5 \text{ MeV/n}$  za spore ione te  $> 1 \text{ MeV/n}$  za brze, iako bi takav režim trebao biti rezerviran za „spore i lagane” ione kao što je podrobnije opisano u [2].

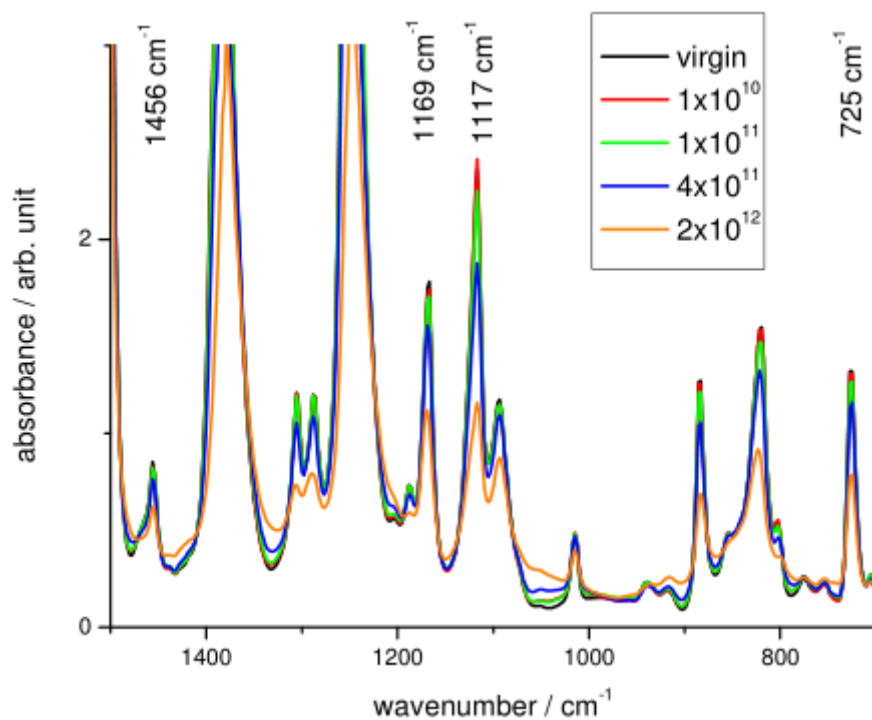
Dodatan fenomen koji je istražen unutar okvira rada jest ovisnost veličine traga o nabojnom stanju projektila iona za površinske slojeve (do 100 nm u dubinu) u PET-u, a naročito za PI. Tu je utvrđeno da postoji vrlo jaka sveza između povećanja veličine traga i višekratnika nabojnog stanja. Ta veza ima ovisnost kao  $\sim n_{\text{boj}}^m$  gdje je  $m$  određen na 1.25 za PP te 0.741 za PET. Na većim dubinama materijala (1-1.5 mm) ovaj efekt nestaje.

Perspektiva za nastavak istraživanja prvenstveno leži u vrlo malom broju mjerenja ionskih tragova na polimerima, jer je dosad najveća količina mjerenja izvršena na raznim kristaliničnim izolatorima. Osim većeg broja mjerenja za različite elektronske zaustavne moći različitih teških iona, svakako je dobro obratiti pozornost na utjecaj vrste tehnike na dimenziju traga, što je vrlo netrivijalan i opsežan pothvat. Od dodatnih problema tu je utjecaj ionskog stanja na veličinu traga, zanemarena i nedovoljno istražena pojava, te novozapaženi fenomen zvan anomalni VE pronađen kod poluvodiča GeS koji bi se u budućnosti mogao pronaći i kod nekih polimera.

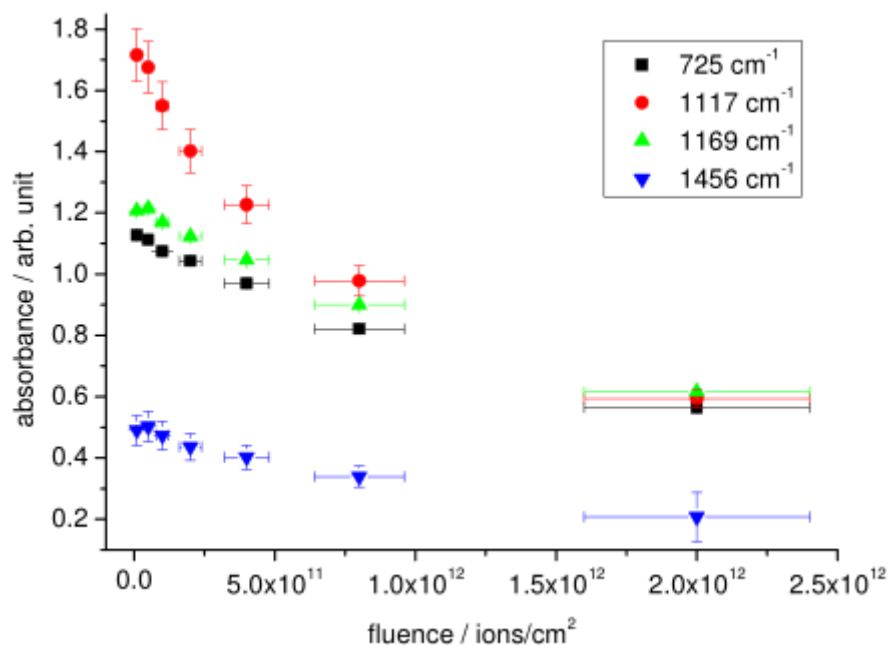
# Dodaci

## Dodatak A    Primjer metodologije za dobivanje dimenzija tragova

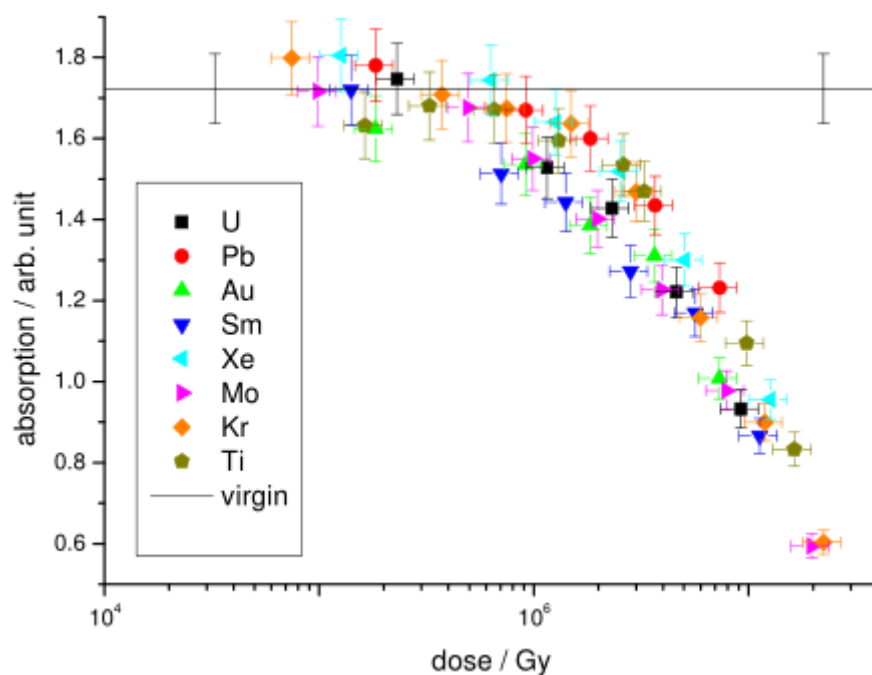
Iz izvora [75] navode se svi potrebni koraci na primjeru FTIR analize vrpce 1117  $cm^{-1}$  u PI gdje se, među ostalim, sistematski proučavala ovisnost tragova o masi iona. Na slikama 3.38-3.41 prikazani su koraci analize gdje je eksperimentalni dio vrlo opširno opisan u izvoru, te primjer prilagodbe na podatke na 3.42. Iz prilagodbe podataka sa slike 3.39 je dobiveno za radijus traga  $R = 6.3 \pm 0.4 nm$  što se vrlo dobro slaže s vrijednošću na slici 3.41 (točka 98 molibden). Procedura se ponovi i za druge projekte na slici 3.40 gdje dozu (D) treba preračunati iz Gy u površinsku dozu „fluence” ( $\Phi$ ) ione/ $cm^2$  pomoću relacije  $D = \frac{e\Delta E\Phi}{d\rho}$ , gdje je  $e$  elementarni naboj,  $\Delta E$  deponirana energija,  $d$  dubina prodiranja, a  $\rho$  gustoća mete, te se tako dobije kompletna ovisnost radijusa traga o masi projektila. Vidimo da ovisnost ima početni nagli porast koji se već na 78 (kripton) usporava (Slika 3.41).



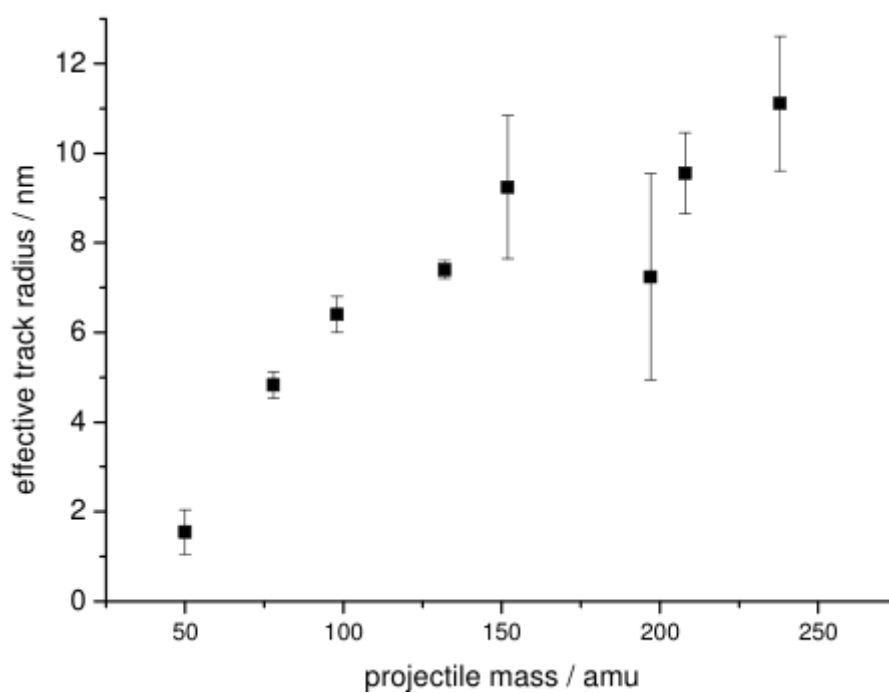
Slika A.1: Infracrveni spektar  $12 \mu\text{m}$  debelog filma PI ozračenog s ionima Mo energije 5.2 MeV/nuk. Na spektru vidimo promjenu apsorbancije za različite doze zračenja. Analiza je obavljena za PI  $1117 \text{ cm}^{-1}$  vrpce. [75]



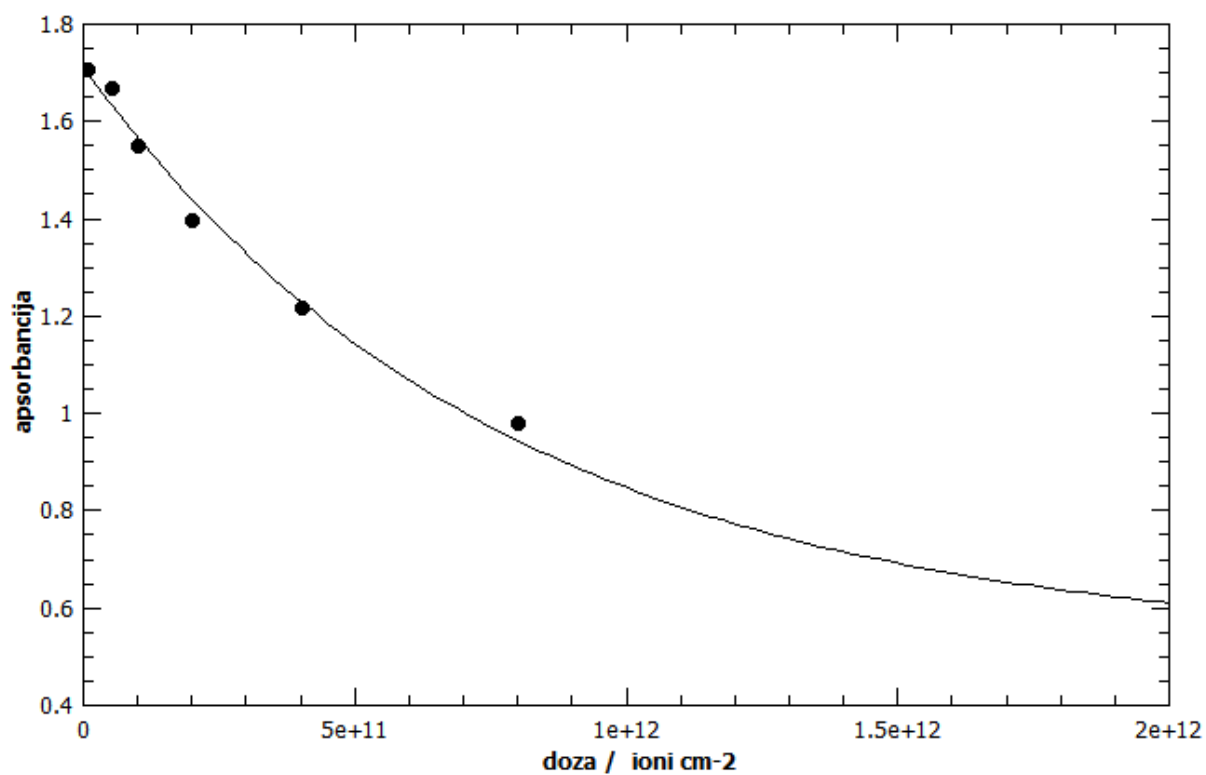
Slika A.2: Promjena apsorbancije različitih infracrvenih vrpca kao funkcija doze za  $12 \mu\text{m}$  debelu foliju PI po ozračivanju ionima Mo energije 5.2 MeV/nuk. Analiza je obavljena za PI  $1117 \text{ cm}^{-1}$  vrpce. [75]



Slika A.3: Apsorpcija vrpce PI 1117  $\text{cm}^{-1}$  kao funkcija doze izražene u greyima (Gy) za različite ione raznih energija. [75]



Slika A.4: Efektivni radijus traga procijenjen iz prethodnog FTIR mjerenja vrpce PI 1117  $\text{cm}^{-1}$  za različite mase projektila. [75]



Slika A.5: Eksponecijalna prilagodba vrpce PI  $1117\text{ cm}^{-1}$  sa slike 3.39. Korištena prilagodba je ista kod već viđena kod PI ranije uz dodatnu konstantu za vertikalno skaliranje.

## Bibliography

- [1] Web of Science [v.5.28] - Web of Science Core Collection Basic Search, [http://apps.webofknowledge.com/WOS\\_GeneralSearch\\_input.do?product=WOS&search\\_mode=GeneralSearch&SID=6Byp2XJKbo8lJCnbInD&preferencesSaved=](http://apps.webofknowledge.com/WOS_GeneralSearch_input.do?product=WOS&search_mode=GeneralSearch&SID=6Byp2XJKbo8lJCnbInD&preferencesSaved=), 17.4.2018. (document), 1, 3, 4
- [2] Karlušić, M. Tragovi brzih teških iona u SrTiO<sub>3</sub>. Doktorski rad. Zagreb : Prirodoslovno-matematički fakultet, 2011. (document), 1, 4
- [3] Yao W. M. et al., Review of particle physics, Journal of Physics G 33 (2006) 1, <http://pdg.lbl.gov/> 2.2
- [4] Leo W. R., Techniques for Nuclear and Particle Physics Experiments, Springer, Berlin, 1994 2.5
- [5] Spohr R., Ion Tracks and Microtechnology, Vieweg, Braunschweig (1990) 2.6, 2.1
- [6] Fink D., Fundamentals of Ion-Irradiated Polymers (Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 2004) 2.7, 2.8, 2.9
- [7] Furić M., Moderne eksperimentalne metode, tehnike i mjerenja u fizici, udžbenik Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb : Školska knjiga, 1992. 2.10, 2.12
- [8] Frontiers of Far-Ultraviolet Spectroscopy in the Solid and Liquid States, (1.2.2017.), Spectroscopy, <http://www.spectroscopyonline.com/frontiers-far-ultraviolet-spectroscopy-solid-and-liquid-states?pageID=3>, 15.5.2018. 2.15
- [9] Transmission electron microscopy, (18.5.2018.), Wikipedia, [https://en.wikipedia.org/wiki/Transmission\\_electron\\_microscopy](https://en.wikipedia.org/wiki/Transmission_electron_microscopy), 25.5.2018. 2.16
- [10] Microscopy at the Freiburg Center for Interactive Materials and Bioinspired Technologies (FIT), Polymer Microscopy, <http://www.polymermicroscopy.com/index.htm>, 25.5.2018. 2.17, 2.19, 2.21, 2.23

- [11] Scanning electron microscope, (14.5.2018.), Wikipedia, [https://en.wikipedia.org/wiki/Scanning\\_electron\\_microscope](https://en.wikipedia.org/wiki/Scanning_electron_microscope), 25.5.2018. 2.18
- [12] Scanning tunneling microscope, (10.5.2018.), Wikipedia, [https://en.wikipedia.org/wiki/Scanning\\_tunneling\\_microscope](https://en.wikipedia.org/wiki/Scanning_tunneling_microscope), 25.5.2018. 2.20
- [13] Atomic force microscopy, (23.5.2018.), Wikipedia, [https://en.wikipedia.org/wiki/Atomic\\_force\\_microscopy](https://en.wikipedia.org/wiki/Atomic_force_microscopy), 25.5.2018. 2.22
- [14] Szenes G., General features of latent tracks in magnetic insulators irradiated by swift heavy ions Physical Review B 51 (1995) 8026 2.24
- [15] Szenes G., Ion-induced amorphization in ceramic materials, Journal of Nuclear Materials 336 (2005) 81 2.25
- [16] Szenes G., Thermal spike analysis of ion-induced tracks in semiconductors, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 269 (2011) 2075 2.6.3, 2.26
- [17] Szenes G., Analysis of the evolution of latent tracks in polyvinylidene fluoride, NUCL INST B, 155(3), 1999, pp. 301-307 2.6.4, 2.27, 2.6.5
- [18] Szenes G. and others, Application of the thermal spike model to latent tracks induced in polymers, NUCL INST B, 166, 2000, pp. 933-937 2.6.4, 2.28, 2.6.5
- [19] Szenes G, Pécz B., Anomalous effect of ion velocity on track formation in GeS, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 389–390 (2016) 17–22 2.6.5, 2.29
- [20] Sun Y. et al., The damage process induced by swift heavy ion in polycarbonate, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B 212 (2003) 211–215 2.6.5
- [21] Sun Y. et al., The thermal-spike model description of the ion-irradiated polyimide, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B 218 (2004) 318–322 2.6.5
- [22] Sun You-Mei, Zhu Zhi-Yong, Wang Zhi-Guang et al. Application of the thermal spike model to amorphous latent tracks in polycarbonate. Acta Phys. Sin., 2005, 54(4): 1707-1710. 2.6.5



- [23] Lang M. et al., Single-ion tracks in  $\text{Gd}_2\text{Zr}_2(1-x)\text{Ti}_x\text{O}_7$  pyrochlores irradiated with swift heavy ions. *Phys. Rev. B* 79, 224105 (2009). 2.6.5
- [24] Yamauchi Y. et al., Track core size estimation for heavy ions in CR-39 by AFM and UV methods, *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B* 236 (2005) 318–322 3.1, 3.1, 3.2, 3.3, 3.4
- [25] Yamauchi Y. et al., Track core size estimation in CR-39 track detector using atomic force microscope and UV–visible spectrophotometer, *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B* 208 (2003) 149–154 3.1, 3.4
- [26] Mori Y. et al., Radiation chemical yields for loss of ether and carbonate ester bonds in PADC films exposed to proton and heavy ion beams, *Radiation Measurements* 46 (2011) 1147e1153 3.1, 3.4
- [27] Hossain U. H. et al., SAXS investigation of un-etched and etched ion tracks in polycarbonate. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater.* 409, 293–297 (2017). 3.2, 3.5, 3.6, 3.7
- [28] Apel P. Yu., Conductometric studies of multiply charged ion track structure in various polymers, *Int. J. Radiat. Appl. Instrum., Part D. Nucl. Tracks Radiat. Meas.*, Vol. 19, Nos 1-4, pp. 29-34, 1991 3.2, 3.7, 3.4, 3.13, 3.7, 3.24
- [29] Apel P. Yu. et al., Surfactant-controlled etching of ion track nanopores and its practical applications in membrane technology, *Radiation Measurements* 43 (2008) S552–S559 3.2, 3.7
- [30] Bacmeister G. U. et al., *Radiation Measurements*, Vol. 25, Nos 1-4, pp. 75-76, 1995 3.2, 3.7
- [31] Burr, L., Schubert, I., Sigle, W., Trautmann, C. & Toimil-Molares, M. E. Surface enrichment in AuAg alloy nanowires and investigation of the dealloying process. *J. Phys. Chem. C* 119, 20949–20956 (2015). 3.2, 3.7
- [32] Ensinger W., Vater P., Diameter distributions of metallic nanowires formed by galvanic deposition inside polymer matrix pores, *Materials Science and Engineering C* 25 (2005) 609–613 3.2, 3.7

- [33] Guillot G. and F. Rondelez F., Characteristics of submicron pores obtained by chemical etching of nuclear tracks in polycarbonate films, *J. Appl. Phys.* 52, 7155 (1981) 3.2, 3.7
- [34] Kondyurin A. et al., Pulse and continuous ion beam treatment of polyethylene, *Vacuum* 68 (2003) 341–347 3.3, 3.8, 3.9
- [35] Taniike et al., Ion-irradiation induced hydrogen loss from polyethylene film, *Journal of Applied Physics* 92, 6489 (2002) 3.3, 3.10
- [36] Hai Y. et al., SAXS investigation of latent track structure in HDPE irradiated with high energy Fe ions, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 356–357 (2015) 129–134 3.3, 3.10
- [37] Salah Houria & Touchrift Brahim (2004) Damage cross-sections for MeV energy He ion induced hydrogen ejection in polymers—material structure effects , *Radiation Effects and Defects in Solids: Incorporating Plasma Science and Plasma Technology*, 159:3, 181-194 3.4, 3.11, 3.12
- [38] Apel P. Yu., Measurements of the diameter of selectively etchable tracks produced in polymer by heavy ions, *Nucl. Tracks*, Vol. 6, No. 2/3, pp. 115-118, 1982. 3.4, 3.13
- [39] Apel P. et al., Tracks of very heavy ions in polymers, *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res B* 131 (1997) 55-63 3.4, 3.13
- [40] Apel P. et al., Track size and track structure in polymer irradiated by heavy ions, *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B* 146 (1998) 468–474 3.4, 3.13
- [41] Apel P. Y. et al., Surfactant-enhanced control of track-etch pore morphology, *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B* 179 (2001) 55-62 3.4, 3.13
- [42] Apel P. Yu. et al., Radiation effects of swift heavy ions in polymers: Determination of nanoshapes from electro-conductivity, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 326 (2014) 158–162 3.4, 3.13
- [43] Apel Pavel Yu. et al., Accurate characterization of single track-etched, conical nanopores, *Phys.Chem.Chem.Phys.*, 2014, 16, 15214 3.4, 3.13

- [44] Apel P.Y. et al., Ion track symmetric and asymmetric nanopores in polyethylene terephthalate foils for versatile applications. Nucl Instrum Methods Phys Res Sect B-Beam Interact Mater Atoms 365, 409–413 (2015) 3.4, 3.13
- [45] Steckenreiter T. et al., Chemical degradation of polyimide and polysulfone films under the irradiation with heavy ions of several hundred MeV, Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, Vol. 37, 4318–4329 (1999) 3.5, 3.14, 3.15, 3.16
- [46] Adla, A & Buschmann, V & Fuess, H & Trautmann, Chris. (2001). Investigation of heavy ion tracks in polymers by transmission electron microscopy. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. 185(1) , 210-215. 3.5, 3.16
- [47] Fink D. et al., Depth profiles of fullerene in ion irradiated polyimide, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B 100 (1995) 69-79 3.5, 3.16
- [48] Metz S. et al., Polyimide microfluidic devices with integrated nanoporous filtration areas manufactured by micromachining and ion track technology, J. Micromech. Microeng. 14 (2004) 324–331 3.5, 3.16
- [49] Murugaraj P., Mainwaring D., Siegele R., Electron transport properties of irradiated polyimide thin films in single track regime, Appl. Phys. Lett. 94 122101 (2009) 3.5, 3.16
- [50] Remmert G. et al., Gas permeability and cross section of latent ion tracks in polymers, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B 105 (1995) 197-199 3.5, 3.16
- [51] Skupinski M. et al., Ion tracks developed in polyimide resist on Si wafers as template for nanowires, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B 240 (2005) 681–689 3.5, 3.16
- [52] Arif S. et al., Surface topographical and structural analysis of Ag<sup>+</sup>-implanted polymethylmethacrylate, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 381 (2016) 114–121 3.6, 3.17, 3.19
- [53] Döbeli M. et al., Surface tracks by MeV C 60 impacts on mica and PMMA, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B 143 (1998) 503–512 3.6, 3.20

- [54] Fink D. et al., Carbonaceous clusters in irradiated polymers as revealed by small angle X-ray scattering and ESR, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B 111 (1996) 303-314 3.6, 3.20
- [55] Gutierrez L.I. et al., Simulations of cratering and sputtering from an ion track in crystalline and amorphous Lennard Jones thin films, Computational Materials Science 129 (2017) 98–106 3.6, 3.20
- [56] Papaléo R.M. et al., Cratering in PMMA induced by gold ions: dependence on the projectile velocity, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B 148 (1999) 126–131 3.6, 3.20
- [57] Papaléo, R. M. & Thomaz, R & Gutierrez, L. I. & Menezes, Vivian & Severin, Daniel & Trautmann, Chris & Tramontina, Diego & Bringa, E & Grande, P. L.. (2015). Confinement effects of ion tracks in ultrathin polymer films. Physical Review Letters. 114. 118302. 10.1103/PhysRevLett.114.118302. 3.6, 3.20
- [58] Gupta D. P. et al., Dependence of hydrogen released on the charge state of incident ions, Radiation Effects & Defects in Solids Vol. 161, No. 6, June 2006, 331–338 (document), 3.7, 3.21, 3.22, 3.23, 3.24
- [59] Ma M. et al., Properties of ion track in polystyrene irradiated with high energy <sup>56</sup>Fe ions, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 286 (2012) 233–237 3.8, 3.25, 3.26, 3.27, 3.28
- [60] Calcagno L., Ion-chains interaction in polymers, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B 105 (1995) 63-70 3.8, 3.28
- [61] Lee E.H. et al., Hardness enhancement and crosslinking mechanisms in polystyrene irradiated with high energy ion-beams, Materials Science Forum Vols 248-249 (1997) pp 135-146 3.8, 3.28
- [62] Seki S. et al., Polymer nanostructure formation by particle beams, polymer durability and radiation effects; Celina, Mathew C., et al.; ACS Symposium Series; American Chemical Society: Washington, DC, 2007., 19, 220-231 3.8, 3.28
- [63] Tsukuda S. et al., Formation of nanowires based on -conjugated polymers by high-energy ion beam irradiation, Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 44, No. 7B (2005), pp. 5839–5842 3.8, 3.28

- [64] Tsukuda S. et al., Nanowires with controlled sizes formed by single ion track reactions in polymers, *Surface & Coatings Technology* 201 (2007) 8526–8530 3.8, 3.28
- [65] Delgado A.O. et al., Latent track radius of PTFE irradiated with high energy ion beam, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 273 (2012) 55–57 3.9, 3.29, 3.30, 3.31
- [66] Schauries D. et al., Size characterization of ion tracks in PET and PTFE using SAXS, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 365 (2015) 573–577 3.9, 3.31
- [67] Prakash J. et al., Ion beam induced interface mixing of Ni on PTFE bilayer system studied by quadrupole mass analysis and electron spectroscopy for chemical analysis, *Vacuum* 84 (2010) 1275–1279 3.9, 3.31
- [68] Le Bouëdec A. et al., Swift heavy ion irradiation effects in poly(vinylidene fluoride): spatial distribution of defects within the latent track, *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B* 151 (1999) 89–96 3.10, 3.32, 3.33, 3.34, 3.35
- [69] Chailley V. et al., Amorphization kinetics of poly(vinylidene fluoride) on high-energy ion irradiation, *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B* 105 (1995) 110–214 3.10, 3.35
- [70] Hillenbrand J. et al., Depolarization radii of latent heavy-ion tracks in poly(vinylidene fluoride), *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B* 151 (1999) 123–128 3.10, 3.35
- [71] Nuryanthi N. et al., Applied-voltage dependence on conductometric track etching of poly(vinylidene fluoride) films, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 314 (2013) 95–98 3.10, 3.35
- [72] Petersohn E. et al., Modification of phase transitions in swift heavy ion irradiated and MMA- grafted ferroelectric fluoropolymers, *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B* 105 (1995) 267–274 3.10, 3.35
- [73] Szenes G., Comment on “Dense and nanometric electronic excitations induced by swift heavy ions in an ionic CaF<sub>2</sub> crystal: Evidence for two thresholds of damage creation”, *Physical Review B* 87, 056101 (2013) 2.6.3

- [74] Szenes G., Coulomb explosion at low and high ion velocities, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 298 (2013) 76–80 2.6.3
- [75] Severin, D. Study of the degradation process of polyimide induced by high energetic ion irradiation. Doktorski rad. Marburg/Lahn : Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg, 2008.

3, A, A.1, A.2, A.3, A.4